

Lösungspolymerisation von Ethen mit Metallocenen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Thomas Wieczorek
aus Worms

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H-F. Klein
Tag der Einreichung:	21. März 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	8. Mai 2000

Darmstadt 2000

D 17

Diese Arbeit wurde am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Februar 1997 bis März 2000 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft durchgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft danke ich für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem BMBF sowie der BASF AG, Ludwigshafen danke ich für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, durch die dieses Forschungsprojekt ermöglicht wurde.

Bei Herrn H. Dörr und Herrn Dr. M. Kinzl möchte ich mich für die Unterstützung bei den Phasengleichgewichtsmessungen und bei Frau D. Vogt für die Polymeranalysen bedanken. Für die Bereitstellung von Metallocenen danke ich Frau Dr. A. Dyroff und Herrn Dr. A. Rau. Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Nothnagel, Herrn Neumann und Herrn Ülken danke ich für die technische Unterstützung beim Aufbau der Polymerisationsapparatur. Herrn Kaczmarek sei für die Anfertigung und Reparatur der Glasgeräte und den Mitarbeitern der Analysenabteilung für die Anfertigung der Spektren gedankt.

Für die Diskussionsbereitschaft und für wertvolle Ratschläge möchte ich Herrn Dr. A. Rau Dank sagen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Birgit und meiner Familie.

I Inhaltsverzeichnis

I	Inhaltsverzeichnis	I
II	Abkürzungsverzeichnis	VI
III	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	XI
1.	Einleitung	XI
1.1	Polyethylen	2
1.2	Historischer Überblick über die katalytischen Verfahren zur Ethenpolymerisation	4
1.3	Metallocen-Polyolefine	5
2.	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Synthese von Metallocenen	9
2.2	Erzeugung polymerisationsaktiver Metallocenspezies	11
2.2.1	Methylaluminoxanhaltige Katalysatorsysteme	11
2.2.2	Basenfreie kationische Metallocenkomplexe	13
2.2.3	Wechselwirkungen von Lewis-Basen mit einem polymerisations-aktiven Metallocenkation	14
2.3	Polymerisation von Ethen	16
2.3.1	Polymerisationsmechanismus	16
2.3.2	Polymerisationsverfahren	21
3.	Motivation und Aufgabenstellung	25

4.	Phasengleichgewichte	28
4.1	Berechnung von Phasengleichgewichten	28
4.2	Meßapparatur	32
4.3	Phasendiagramm von Ethen und Toluol	33
4.3.1	Phasenzusammensetzungen bei Variation des Druckes	33
4.3.2	Phasenzusammensetzungen bei Variation der Temperatur	35
4.4	Berechnung der Konzentrationen	37
4.4.1	Ethenkonzentration	37
4.4.2	Flüssigphasenvolumen	39
4.5	Löslichkeit von Polyethylen in einem Gemisch von Toluol und Ethen	41
5.	Aufbau der Polymerisationsapparatur	43
6.	Polymerisationsbedingungen	46
6.1	Katalysatorsystem	47
6.2	Rührgeschwindigkeit	49
6.3	Metallocenkonzentration	50
6.4	Aluminiumalkylkonzentration	60
6.5	Deaktivierung	65
6.5.1	Kinetische Modelle	65
6.5.2	Reaktionswege	67
6.5.3	Reaktionsordnung der Deaktivierung	71
6.5.4	Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung	76
6.5.5	Simulation der Deaktivierungsverläufe	78
6.5.6	Einfluß der Metallocenliganden	79
6.6	Temperatur	80
6.7	Druck	83
6.7.1	Variation des Gesamtdruckes	84
6.7.2	Variation des Partialdruckes	89

7.	Einfluß des Aluminiumalkyls bei der Aktivierung	91
7.1	Polymerisationsergebnisse	92
7.1.1	Einfluß auf die Deaktivierung	92
7.1.2	Einfluß auf die Aktivität	93
7.1.3	Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung	94
7.1.4	Diskussion zum Einfluß des Aluminiumalkylverhältnisses	96
7.2	Einfluß von Diisobutylaluminiumhydrid und Isobuten bei der Aktivierung von $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$	98
7.3	Stabilisierung der polymerisationsaktiven Spezies durch Aluminiumalkyle am Beispiel der Aktivierung des $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$	100
8.	Neue Metallocene in der Mitteldruckpolymerisation	103
8.1	Donorfunktionalisierte Metallocene	103
8.2	Synthese donorfunktionalisierter <i>ansa</i>-Metallocene	105
8.2.1	Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 17	105
8.2.1.1	Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan 8	106
8.2.1.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan 12	107
8.2.1.3	$[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 17	108
8.2.2	Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilylzirconiumdichlorid $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 23	109
8.2.2.1	(2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan 19	110
8.2.2.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan 21	111
8.2.2.3	$[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 23	111
8.3	Polymerisation und Deaktivierung donorfunktionalisierter <i>ansa</i>-Metallocene	112
8.3.1	Polymerisationsergebnisse der Metallocene $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 17 und $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 23 aktiviert mit $\text{TiBA}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	113

8.3.2	Polymerisationsergebnisse der Metallocene [(2-MeO-3-Me)Bz] ₂ Si-Cp ₂ ZrCl ₂ 17 , [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp ₂ ZrCl ₂ 23 , [EtOPr]MeSi-Cp ₂ ZrCl ₂ 24 und [Ind']MeSiCp ₂ ZrCl ₂ 25 aktiviert mit MAO	120
8.3.3	Simulation bimodaler Molekulargewichtsverteilungen	125
8.4	Polymerisation und Deaktivierung des Metallocens	
	[(Me₃Si)₂N(SiMe₂)Cp]₂ZrCl₂ 26	128
8.4.1	Einfluß der Aluminiumalkylkonzentration in der Katalysatorlösung	128
8.4.2	Einfluß der Polymerisationstemperatur	131
9.	Einfluß der Metallocenliganden und des Cokatalysators auf die Polymerisation und die Deaktivierung	134
9.1	Einfluß des Metallocenliganden	134
9.2	Einfluß des Cokatalysators	137
10.	Zusammenfassung	139
10.1	Phasenzusammensetzung und Polymerlöslichkeit	140
10.2	Einfluß von Metallocen-, Aluminiumalkyl- und Monomerkonzentration	141
10.3	Deaktivierung	142
10.4	Donorfunktionalisierte Metallocene	144
11.	Experimenteller Teil	145
11.1	Chemikalien	145
11.1.1	Gase	145
11.1.2	Lösungsmittel	145
11.1.3	Metallocene	146
11.1.4	Sonstige Chemikalien	146
11.2	Durchführung der Phasengleichgewichtsmessungen	147
11.3	Durchführung der Polymerisationen	147
11.3.1	Präparation eines <i>ternären</i> Katalysatorsystems	148
11.3.2	Präparation eines Katalysatorsystems mit MAO	149

11.4	Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid 17	149
11.4.1	Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan 8	149
11.4.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan 12	151
11.4.3	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid 17	152
11.5	Darstellung von Bis(η^5-cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilylzirkoniumdichlorid 23	153
11.5.1	(2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan 19	153
11.5.2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan 21	154
11.5.3	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilylzirkoniumdichlorid 23	155
11.6	Analytik	156
11.6.1	Analytik niedermolekularer Verbindungen	156
11.6.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	157
11.6.3	Differential Scanning Calometrie (DSC)	158
11.6.4	Infrarot-Spektroskopie	159
11.6.5	Dichtebestimmung	159
12.	Anhang	160
	Anhang I: Herleitung der Gleichung 15	160
	Anhang II: Flußdiagramm des Auswerteprogramms	162
	Anhang III: Berechnung der Ethendichte	163
13.	Literaturverzeichnis	164

II Abkürzungsverzeichnis

[Al]	Konzentration des Aluminiumalkyls [mol/l]
[C [*]]	Konzentration der polymerisationsaktiven Zentren [mol/l]
[Ethen]	Ethenkonzentration [mol/l]
[EtOPr]MeSiCp ₂ ZrCl ₂	Bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)(3-ethoxypropyl)-methylsilylzirkoniumdichlorid 24
[HNPhMe ₂] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	N,N-Dimethylphenylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat (Aktivator)
[Ind']MeSiCp ₂ ZrCl ₂	Bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)(o-methoxymethylbenzothiophenyl)methylsilylzirkoniumdichlorid 25
[M]	Monomerkonzentration [mol/l]
[(2-MeO-3-Me)Bz] ₂ SiCp ₂ ZrCl ₂	Bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirkoniumdichlorid 17
[(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp ₂ ZrCl ₂	Bis(η ⁵ -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilylzirkoniumdichlorid 23
[(Me ₃ Si) ₂ N(SiMe ₂)Cp] ₂ ZrCl ₂	Bis[N,N-di(trimethylsilyl)amidodimethylsilyl-(η ⁵ -cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid 26
[n-BuCp] ₂ ZrCl ₂	Bis(n-Butyl-η ⁵ -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
[Zr]	Konzentration des Metallocens [mol/l]
[Zr] _{deakt}	Konzentration des Metallocens das vor Polymerisationsbeginn deaktiviert ist [mol/l]
A ⁻	Anion
A'(T)	$A_p \cdot K_{\text{aktiv}}^x \cdot [(\text{mol/l})^{(y+z)}/s]$
a(T); a _{ij} (T)	Konstante der Peng-Robinson-Gleichung (beschreibt die Anziehungskräfte) [m ⁶ ·Pa/mol ²]
A _{d1}	Präexponentieller Faktor der Arrhenius Gleichung der Deaktivierung [1/s]

A_p	Präexponentieller Faktor Arrhenius Gleichung der Polymerisation $[(\text{mol/l})^{(y+z)}/\text{s}]$
Ar	Aryl
b	Konstante der Peng-Robinson-Gleichung (beschreibt das Eigenvolumen) $[\text{m}^3/\text{mol}]$
Bz	Benzyl
C^*	Polymerisationsaktive Zentren
C_d	Polymerisationsinaktive Zirkonverbindung
Cp	Cyclopentadienylligand
Cp'	η^5 -gebundener Ligand
Cp_2ZrCl_2	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
d. Th.	der Theorie
DSC	Differential Scanning Calometrie
EA_{d1}	Aktivierungsenergie der Deaktivierung $[\text{J/mol}]$
EA_p	Aktivierungsenergie der Polymerisation $[\text{J/mol}]$
EI	Elektronenionisation
äq.	Äquivalente
Et	Ethen
FD	Felddesorption
f_i^I	Fugazität der Komponente i in der Phase I $[\text{Pa}]$
gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatografie
g_{PE}	Gramm Polyethylen $[\text{g}]$
HDPE	high density polyethylene
I_1, I_2, I_3	<i>schlafende Metallocenzentren</i>
i-Bu	Isobutyl
Ind'	3-Methoxymethylbenzothiophen
$k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3}, k_I, k_{II}$	Geschwindigkeitskonstanten $[\text{l/s}]$
K_1, K_2	Gleichgewichtskonstanten $[\text{mol/l}]$
K_{aktiv}	Faktor der den Anteil der polymerisationsaktiven Zentren beschreibt

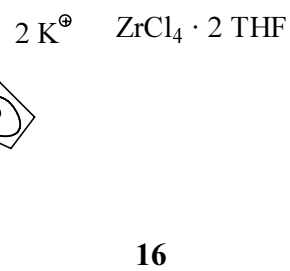
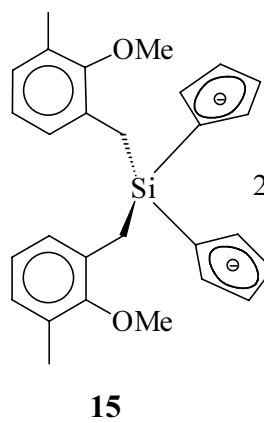
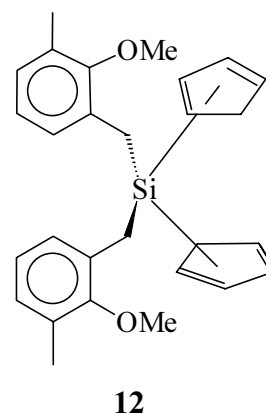
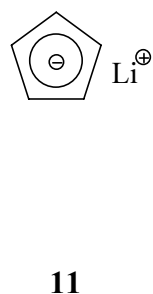
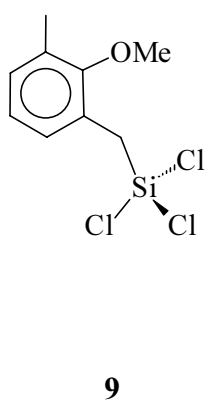
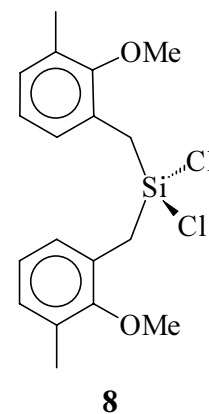
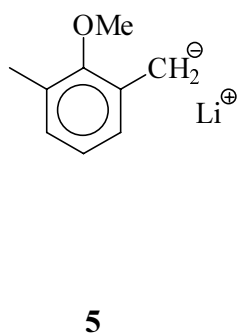
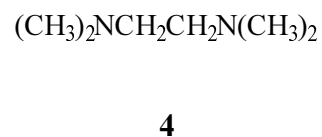
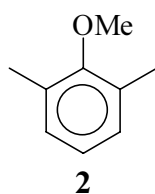
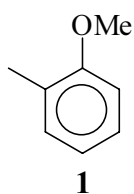
k_{d1}	Geschwindigkeitskonstante einer Deaktivierung erster Ordnung [1/s]
k_{d2}	Geschwindigkeitskonstante einer Deaktivierung zweiter Ordnung [1/(mol·s)]
k_{d11}, k_{d12}	Geschwindigkeitskonstante zur Bildung von Spezies I_1 oder I_2 [1/s]
k_{Henry}	Henrysche Konstante [1/Pa]
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter der Peng-Robinson-Gleichung
k_M	Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion auf das Monomer [l ² /(mol ² ·s)]
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation [(mol/l) ^(1-x-y-z) /s]
k_p'	$k_p \cdot [\text{Al}]^y \cdot [\text{Et}]^z$ [(mol/l) ^(1-x) /s]
k_p''	$k_p' \cdot K_{\text{aktiv}}^x$ [(mol/l) ^(1-x) /s]
k_p'''	$\log([\text{C}^*]^x \cdot [\text{Al}]^y)$
$k_{\beta 1}$	Geschwindigkeitskonstante der β -Hydrideliminierung [1/s]
$k_{\beta 2}$	Geschwindigkeitskonstante der β -Hydrideliminierung [1/(mol·s)]
LDPE	low density polyethylene
$l_{\text{Flüssigphase}}$	bezüglich des Flüssigphasenvolumens
LLDPE	low linear density polyethylene
l_{Reaktor}	bezüglich des Reaktorvolumens
M	Metall (Zr, Ti, Hf)
m	Multipllett
<i>m</i>	Präfix für Polymere, die mit Metallocenen erzeugt wurden
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
<i>rac</i> -Me ₂ Si[Ind] ₂ ZrCl ₂	Dimethylsilylbis(η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid
MeO	Methoxy

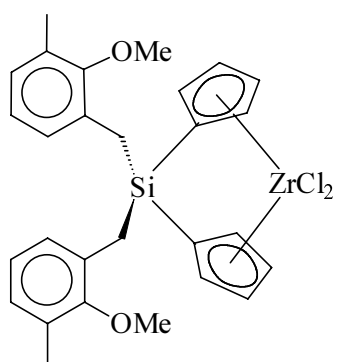
M_{Ethen}	Molekulargewicht von Ethen [g/mol]
Mio.	Millionen
Mn	zahlenmittleres Molekulargewicht [g/mol]
mol_{Zr}	Molmenge Zirkon
P	Polymerisationsgrad
p	Druck [Pa]
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl
$\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$	Diphenylcarbyl(η^5 -cyclopentadienyl- η^5 -9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid
p_i	Partialdruck der Komponente i [Pa]
p_{krit}	Kritischer Druck [Pa]
PP	Polypropylen
pt	Pseudo Triplett
q	quartär
R, R'	Alkyl- oder Arylligand
R_{univ}	Universelle Gaskonstante [J/(mol·K)]
s	Singulett
sek	sekundär
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [s]
TBS	Tert.-Butyldimethylsilyl
TEA	Triethylaluminium
Tf	Trifluormethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran
TiBA	Triisobutylaluminium
T_{krit}	Kritische Temperatur [°C]
TMA	Trimethylaluminium
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin 4
t_p	Polymerisationszeit [s]
T_{red}	reduzierte Temperatur
V	Volumen [l]

v_{Al}	Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion auf das Aluminiumalkyl [mol/(l·s)]
V_{fl}	Flüssigphasenvolumen [l]
VLDPE	very low density polyethylene
V_m^i	molares Volumen der Komponente i [m ³]
v_M	Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion auf das Monomer [mol/(l·s)]
v_p	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit* [mol/(l·s)]
v_{po}	Bruttoanfangsgeschwindigkeit* der Polymerisation [mol/(l·s)]
v_t	Geschwindigkeit der Abbruchreaktion [mol/(l·s)]
v_β	Geschwindigkeit der β -Hydrideliminierung [mol/(l·s)]
W	Relative Häufigkeit
$W_{Isododekan}$	Gewicht des Polymers in Isododekan [g]
W_{Luft}	Gewicht des Polymers in Luft [g]
X	Chlor- oder Methyligand
x, y, z	Reaktionsordnungen
x_i, x_{ij}	Molenbruch der Komponente i bzw. j in der Flüssigphase
y_i	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
$ZrCl_4 \cdot 2THF$	Bis(tetrahydrofuran)zirkoniumtetrachlorid
$\alpha(T)$	Konstante der Peng-Robinson-Gleichung (temperaturabhängiger Term)
$\rho_{Isododekan}$	Dichte des Isododekans [g/l]
$\rho_{Polymer}$	Dichte des Polymers [g/l]
ω	azentrischer Faktor
χ	$\Sigma v_t/v_p$ Verhältnis von Abbruchs- zu Wachstums- polymerisationsgeschwindigkeit

* Werden im Folgenden mit Polymerisationsgeschwindigkeit bzw. Anfangsgeschwindigkeit bezeichnet.

III Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

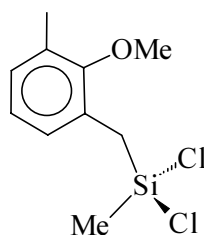




17

KCl

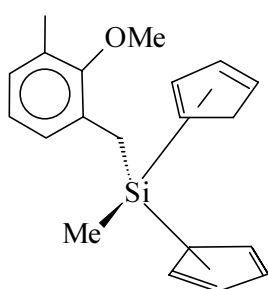
18



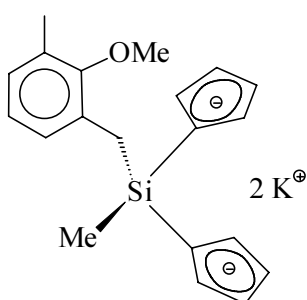
19

MeSiCl₃

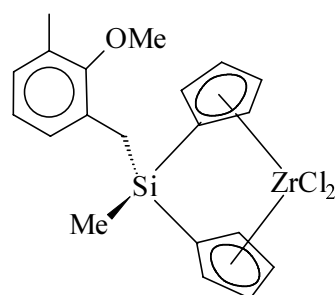
20



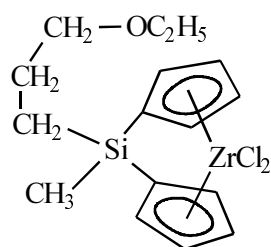
21



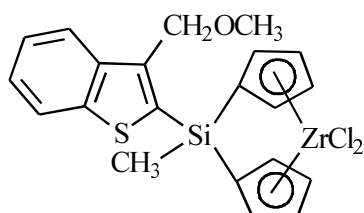
22



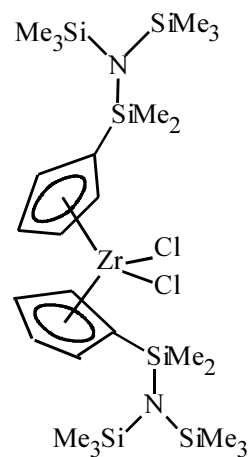
23



24



25



26

1. Einleitung

Kunststoffe können als die Materialien des vergangenen Jahrhunderts bezeichnet werden. Neben dem Einsatz als neuartige Werkstoffe konnten Kunststoffe in vielen Bereichen bisher gebräuchliche Materialien ersetzen. Neue und gezielt einstellbare Werkstoffeigenschaften machen sie zu sehr flexibel einsetzbaren Materialien.

Mit der wachsenden Menge produzierter Polymere stieg auch stetig die Menge der zu entsorgenden Altkunststoffe. Galten diese lange Zeit als nicht wiederverwertbar, so ermöglichte eine gezielte Mülltrennung das Recycling von Abfallkunststoffen. 1997 wurden bereits 57 % der Abfallkunststoffe wiederverwertet.¹ Da die Wiederverwertung einiger Kunststoffsorten sehr kostenintensiv ist, verdrängen die recyclingfreundlichen Polymere zunehmend die anderen Kunststoffe vom Markt. Kunststoffe aus halogenfreien Polyolefinen sind hierzu besonders geeignet, so daß auch in Zukunft mit einem Anstieg dieser Polymersorten zu rechnen ist.

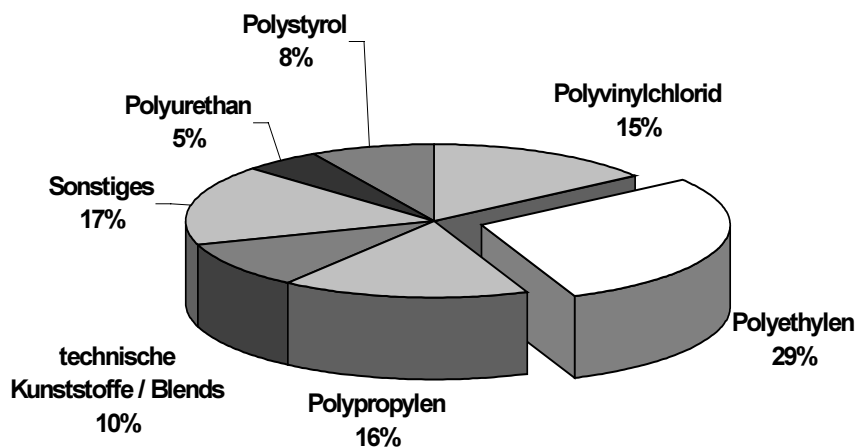


Abbildung 1: Anteil der Polymersorten an der weltweiten Gesamtproduktion von Kunststoffen (1998)¹

Abbildung 1 macht deutlich, daß Polyethylen (**PE**) den Hauptanteil der produzierten Kunststoffmenge ausmacht. Im Jahr 1998 waren das weltweit 44 Mio. Tonnen, in Deutschland 2,1 Mio. Tonnen. Dafür sind zum einen die hervorragenden

den Materialeigenschaften der Produkte verantwortlich. Zum zweiten ist Polyethylen ökologisch sehr attraktiv, da es neben dem Materialrecycling auch einer energetischen Verwertung zugeführt werden kann. Diese Nutzung als *schnittfestes* Erdöl steht heute noch an ihrem Anfang.²

1.1 Polyethylen

Polyethylen kann in drei Hauptgruppen eingeteilt werden. Diese drei Gruppen unterscheiden sich in der molekularen Struktur der Polymere und den daraus resultierenden Produkteigenschaften.

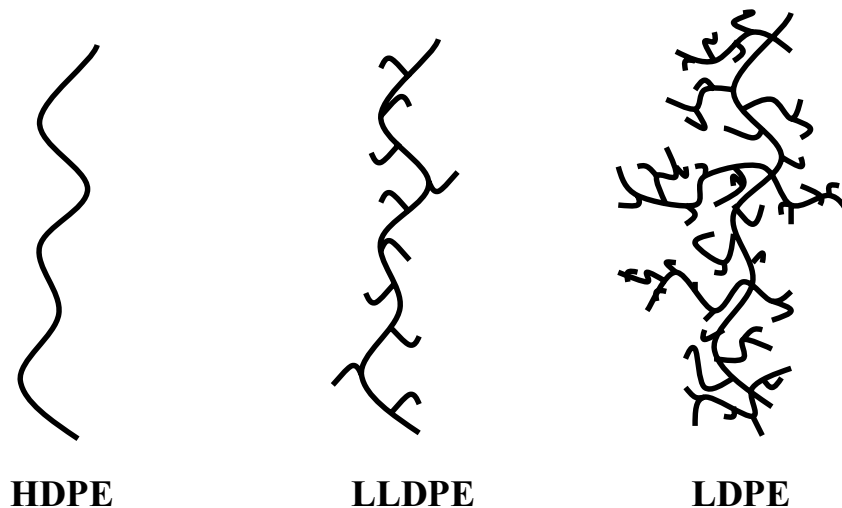


Abbildung 2: Struktur der unterschiedlichen Polyethylene

- **HDPE**, Polyethylen hoher Dichte besitzt eine lineare Struktur (Abbildung 2). Der Verzweigungsgrad des Polymers ist nahezu Null. HDPE kann im Dichtebereich zwischen 0,94 und 0,97 g/cm³ erhalten werden.²
- **LLDPE**, lineares Polyethylen niedriger Dichte zeichnet sich durch eine Struktur aus, die neben einer linearen Polymerkette kurze Seitenketten aufweist (Abbildung 2). LLDPE wird durch Copolymerisation des Ethens mit α -Olefinen erzeugt, wobei die Seitenketten durch den Einbau des Comonomers entstehen. So kann Anzahl und Länge der Seitenketten durch Konzentration

und Art des Comonomers gesteuert werden. Die verzweigte Struktur bewirkt eine Absenkung der Polymerdichte. Es können Polymere im Dichtebereich von 0,87 bis 0,94 g/cm³ erzeugt werden.^{2, 3}

Mit **LLDPE** werden die Polymere im Dichtebereich zwischen 0,91 bis 0,94 g/cm³ bezeichnet. Für Produkte mit Dichten im Bereich von 0,87 bis 0,91 g/cm³ ist die Bezeichnung **VLDPE** (*very low density polyethylene*) gebräuchlich.⁴

- **LDPE**, Polyethylen niedriger Dichte weist neben den Kurzkettenverzweigungen auch Langkettenverzweigungen auf (Abbildung 2). LDPE ist ein Homopolymer des Ethens. Die Verzweigungen resultieren hier aus dem Herstellungsprozeß, in dem das LDPE durch radikalische Polymerisation gewonnen wird. Bei der Erzeugung führen intramolekulare Radikalübertragungsreaktionen zu kurzen Seitenketten, intermolekulare zu langen Seitenketten. Es können Polymere mit Dichten zwischen 0,915 und 0,935 g/cm³ erhalten werden.²

HDPE und LDPE machen den Hauptanteil des produzierten Polyethylens aus. Aufgrund eines überdurchschnittlichen Wachstums der katalytischen Verfahren zur Erzeugung von LLDPE und HDPE und aufgrund einer gewissen Substitution der Produkte des LDPEs durch LLDPE wird vorausgesagt, daß der Anteil des LLDPEs auf Kosten des LDPEs wachsen wird.⁵

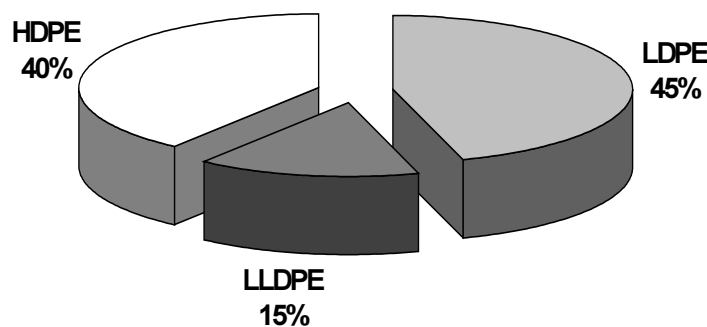


Abbildung 3: Aufteilung der Polyethylensorten (1998)¹

1.2 Historischer Überblick über die katalytischen Verfahren zur Ethenpolymerisation

1938 wurde Polyethylen (LDPE) erstmals industriell von ICI durch radikalische Polymerisation im Hochdruckprozeß erzeugt. Dieses radikalische Polymerisationsverfahren wird noch heute mit verbesserten Radikalstartern unter optimierten Reaktionsbedingungen zur Erzeugung von LDPE angewendet.⁶

Durch die Entwicklung von Zieglers polymerisationsaktiven Katalysatoren wurden 1954 Polymerisationen bei geringen Ethendrücken und niedrigen Polymerisationstemperaturen möglich. Dabei erhaltenes Polymer wurde als HDPE bezeichnet.^{7, 8, 9} Die polymerisationsaktiven Katalysatoren wurden durch Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung der IV. oder V. Nebengruppe mit einem Aluminiumalkyl erhalten. Solche Katalysatorsysteme werden heute Ziegler-Natta-Katalysatoren genannt. Anfänglich geringe Aktivitäten waren durch die geringe Konzentration an aktiven Zentren auf der Oberfläche des heterogenen Katalysators bedingt. Durch den Einsatz neuer Trägermaterialien (vorwiegend Titan- und Magnesiumchlorid) sind heute Aktivitäten bis zu 1 Tonne Polymer pro Gramm Übergangsmetall erreichbar.^{10, 11}

Wenige Jahre später waren die sogenannten Phillips-Katalysatoren auf Basis von Silicium- und Chromoxid zur industriellen Reife gelangt. Bei diesen trägerfixierten Katalysatoren ist der Hauptteil der polymerisationsaktiven Zentren für die Polymerisation zugänglich. Diese hohe Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren ist Ursache für die hohen Aktivitäten der Phillips-Katalysatoren.²

Seit 1991 werden homogene, metallocenhaltige Katalysatorsysteme industriell zur Polymerisation eingesetzt.³ Sie bilden die neueste Generation an Katalysatoren für die Ethenpolymerisation, wobei ihre Entwicklung bereits im Jahre 1957 begann. Damals dienten lösliche, metallocenhaltige Systeme als homogene Modellsysteme der Zieglerkatalyse. Metallocendichloride wurden mit einem Aluminiumalkyl (Cokatalysator) zum polymerisationsaktiven Katalysatorsystem umgesetzt, wobei sehr geringe Aktivitäten gefunden wurden.^{12, 13}

Beobachtungen, daß Spuren von Wasser die Polymerisation mit metallocenhaltigen Katalysatorsystemen verbessern,^{14, 15} führten 1980 zur Entwicklung hochaktiver, homogener Polymerisationssysteme durch Sinn und Kaminsky. Diese benutzten Methylaluminoxan (MAO), das Produkt der partiellen Hydrolyse des Trimethylaluminiums (TMA), als Cokatalysator. Die enorme Aktivitätssteigerung, die bei Verwendung des MAOs als Cokatalysator beobachtet wurde, erweckte das Interesse der Industrie an Metallocenen. Da aber zum Erreichen hoher Aktivitäten große Überschüsse an MAO gegenüber dem Metallocen benötigt werden, führte diese Entdeckung noch nicht zu einem industriellen Einsatz der Metallocene.^{16, 17}

Mit der Entdeckung stereoselektiver Metallocenkatalysatoren im Jahre 1984 gelang schließlich der entscheidende Durchbruch. Eine Steuerung der Produkteigenschaften von Polymeren wurde durch die Polymerisation prochiraler Monomere mit chiralen Metallocenen möglich.^{18, 19}

1986 wurde ein Weg zur Erzeugung polymerisationsaktiver Metallocensysteme ohne Verwendung des Cokatalysators MAO entdeckt. Bei dieser Methode reagiert ein Aktivator nahezu quantitativ mit einem Metallocendialkyl zur polymerisationsaktiven Spezies.^{20, 21}

Zu der Produktion von LLDPE und HDPE werden momentan sowohl Phillips- und Ziegler-Natta-Katalysatoren als auch metallocenhaltige Katalysatorsysteme eingesetzt.

1.3 Metallocen-Polyolefine

Polymere, die mit Metallocenen dargestellt wurden, weisen oft ein verändertes Eigenschaftsprofil zu herkömmlichen Polymeren auf, weshalb die erhaltenen Polymere mit einem *m* gekennzeichnet werden.

Aufgrund der *single-site* Eigenschaften der Metallocene werden mit diesen Katalysatorsystemen Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen - entsprechend einer Schulz-Flory-Verteilung - bei Polydispersitäten von Zwei erhalten. Dies hat zur Folge, daß die erhaltenen Polymere einen geringen Gehalt an extra-

hierbaren Anteilen enthalten, was besonders für den Einsatz in der Lebensmittel-industrie wichtig ist. Ein zweiter Unterschied besteht im Einbauverhalten gegenüber Comonomeren. Diese werden bei metallocenkatalysierten Polymerisationen einheitlich eingebaut, bei herkömmlichen Copolymeren nimmt der Anteil des Comonomers mit zunehmendem Molekulargewicht des Copolymers ab.

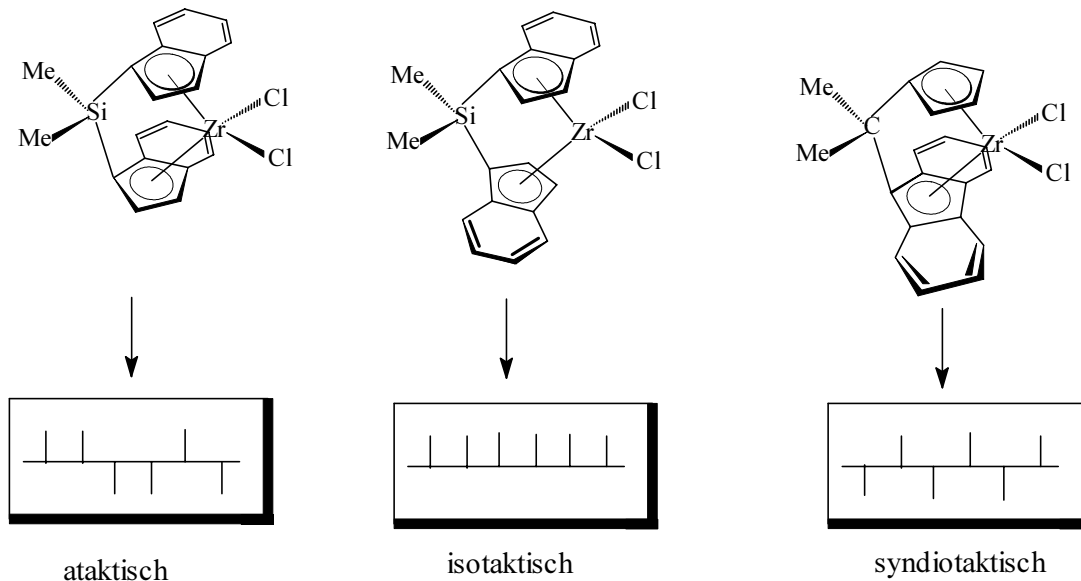


Abbildung 4: Steuerung der Taktizität von Polymeren durch die Katalysatorstruktur

Ein weiterer wichtiger Unterschied ist die Erzeugung stereoregulärer Polymere. Diese wird durch Einsatz chiraler Metallocene in der Polymerisation mit prochiralen Olefinen (vorwiegend Propen) möglich. Abbildung 4 zeigt, wie durch die gezielte Wahl der Katalysatorstruktur Einfluß auf die Taktizität der Polymere genommen werden kann.^{22, 23}

Hauptprodukte metallocenkatalysierter Polymerisationen sind *m*HDPE, *m*PP (Polypropylen mit Metallocenen dargestellt) und die Copolymere des Ethens mit α -Olefinen (*m*LLDPE bzw. *m*VLDPE).²⁴

- **mHDPE** zeichnet sich gegenüber dem herkömmlichen HDPE durch erhöhte Steifigkeit, Schlagzähigkeit und Hitzebeständigkeit, durch hohe Transparenz und Glanz aus. Die Eigenschaften ermöglichen es dünnwandigere Spritzgußprodukte zu erzeugen.
- **mLLDPE** weist gegenüber konventionellem LLDPE erhöhte Zugfestigkeit, Durchstoßfestigkeit, Steifigkeit und Hitzebeständigkeit auf. Die guten optischen Eigenschaften - hoher Glanz bei geringer Trübung - sowie verbesserte Siegelfähigkeit und Schweißnahtbeständigkeit ermöglichen die Herstellung von Hochleistungsfolien. Durch geringere Foliendicken kann Rohmaterial eingespart werden.
- **mVLDPE** kann zu hochentwickelten Spezialprodukten verarbeitet werden. *mVLDPE* weist im Vergleich zum *mLLDPE* verbesserte Eigenschaften auf. So können z. B. „atmungsaktive“ Folien erhalten werden, die als Verpackungsmaterialien für frisch geschnittene Lebensmittel dienen.
- **mPP** kann unterschiedliche Materialeigenschaften besitzen. Durch die Kontrolle der Taktizität lassen sich Eigenschaften maßschneidern. So sind z. B. Produkte mit hoher Transparenz und Glanz bei hoher Steifigkeit erhältlich. Auch bei diesen Polymeren ermöglichen die verbesserten Eigenschaften eine Verringerung der Wandstärke der Produkte. Spezielle Erzeugnisse besitzen das Potential Polystyrolprodukte zu substituieren. Im Folienbereich können dickwandige Folien mit sehr guten optischen Eigenschaften erzeugt werden. Auch für Textilanwendungen ist *mPP* aufgrund hoher Spinnstabilität, die durch die enge Molekulargewichtsverteilung der Polymere erhalten wird, hervorragend geeignet.

Metallocenhaltige Katalysatorsysteme werden auch bei weiteren Polymerisationsprozessen eingesetzt.²⁴

- EPDM (Terpolymer des Ethens, Propens und eines Diens)
- COC (Cycloolefin Copolymere)
- SPS (Syndiotaktisches Polystyrol)
- ESI (Ethen/Styrol-Interpolymer)

Neben dem ausführlich geschilderten Einsatzbereich von Metallocenen in der Polymerisation finden die Metallocene auch Anwendung in anderen katalytischen Prozessen. Durch den Einsatz chiraler *ansa*-Metallocene können in diesen Prozessen oft hohe Enantioselektivitäten erzielt werden.^{25, 26}

- Oligomerisationen
- Silan-Oligomerisationen
- Cyclisierungsreaktionen
- Methatesereaktionen
- Hydrometallierungen
- Diels-Alder-Reaktionen
- Hydrierungen

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Synthese von Metallocenen

Metallocenhaltige Katalysatorsysteme bilden die fünfte und jüngste Generation von Katalysatoren für die Ethenpolymerisation. Als Vorstufe dieser Katalysatorsysteme werden zumeist Metallocenhalide eingesetzt. Ebenfalls gebräuchliche Metallocendialkyle können aus den Haliden durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien erhalten werden.

Die Halogenatome der Metallocenhalide sind sehr reaktiv gegen jegliche Art von Substitutionsreaktion. Eine nachträgliche Derivatisierung am Ligandensystem des Metallocenhalids ist daher kaum möglich. Aus diesem Grund erfolgt bei der Darstellung der Metallocenhalide zunächst die Synthese des Ligandensystems. Den abschließenden Reaktionsschritt bildet die Einführung des Zentralmetallatoms in das Ligandengerüst.

Eine Synthesemethode zur Darstellung von Metallocenen soll hier am Beispiel eines silylverbrückten *ansa*-Metallocens erläutert werden:

- Im ersten Schritt der Synthese wird ein disubstituiertes Silan mit den Liganden R und R', die zuvor synthetisiert oder käuflich erworben wurden, dargestellt. Hierzu wird jeweils ein Ligand mit einer geeigneten Base deprotoniert und durch nucleophile Substitution in das Siliciumtetrachlorid bzw. Trichlorsilan eingeführt (Abbildung 5). Sind die Liganden R und R' identisch, so kann die Substitution zweier Chlorliganden des Siliciumtetrachlorids in einem Reaktionsschritt erfolgen.

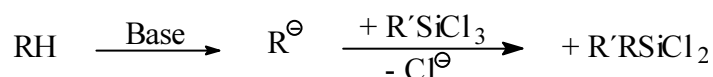


Abbildung 5: Darstellung eines Dichlorsilans

Die Anbindung der Liganden muß vor der Einführung der Cyclopentadienylliganden erfolgen, da Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dichlorsilan sehr schnell Diels-

Alder-Reaktionen eingeht, die zu polymeren, unlöslichen Verbindungen führen.

- In einem zweiten Reaktionsschritt wird das verbrückte Ligandensystem durch Umsetzung des Dichlorsilans mit zwei Äquivalenten eines Cyclopentadienylanions erzeugt (Abbildung 6). Das Cyclopentadienylanion wird durch eine Deprotonierungsreaktion des Cyclopentadiens mit einer starken Base erhalten.



Abbildung 6: Einführung der Cyclopentadienylliganden
R, R' = Alkyl, Aryl

- In der letzten Reaktionsstufe wird das Zentralmetall in das Ligandensystem eingeführt. Dies gelingt durch Erzeugung des Dianions der Biscyclopentadienylverbindung und anschließender Umsetzung mit einem Metalltetrahalid (Abbildung 7). Bei den Synthesen von Zirkonocenen ist es günstig anstelle des Zirkoniumtetrachlorides das THF-Addukt dieser Verbindung einzusetzen, da das THF-Addukt gegenüber dem Zirkoniumtetrachlorid eine höhere Reaktivität aufweist.²⁷

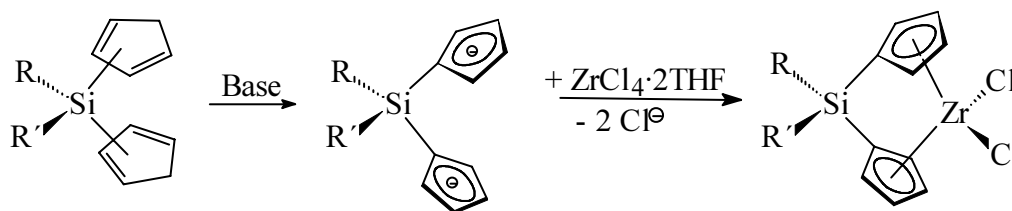


Abbildung 7: Darstellung des Metallocendihalids
R, R' = Alkyl, Aryl

2.2 Erzeugung polymerisationsaktiver Metallocenspezies

Neutrale Metallocenverbindungen sind als solche nicht polymerisationsaktiv. Erst durch die Reaktion mit Cokatalysatoren bzw. Aktivatoren ist die Erzeugung polymerisationsaktiver Katalysatorsysteme möglich. Als polymerisationsaktive Spezies schlugen Shilov und Dychovski eine kationische Metallocenspezies des Typs $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ vor.^{28, 29} Dieser Vorschlag wurde durch viele Untersuchungen bestätigt.^{20, 30, 31}

In den folgenden zwei Kapiteln wird auf gängige Verfahren zur Erzeugung polymerisationsaktiver, metallocenhaltiger Katalysatorsysteme eingegangen. In Kapitel 6.1 wird dann das in dieser Arbeit vorzugsweise verwendete *ternäre* Katalysatorsystem vorgestellt.

2.2.1 Methylaluminoxanhaltige Katalysatorsysteme

Reaktionen von Metallocendichloriden mit dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) führen zur Bildung hochaktiver Katalysatorsysteme.¹⁶ Diese Beobachtung eröffnete den Weg zum Einsatz homogener, metallocenhaltiger Katalysatorsysteme in der Niederdruckpolymerisation.

MAO ist das Produkt der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA). Allerdings führt die Hydrolyse des Aluminiumalkyls zu keinem definierten Produkt, sondern erzeugt ein Gemisch aus Oligomeren unterschiedlicher Kettenlänge mit einem Restanteil von TMA (Abbildung 8).^{32, 33} Auch dreidimensionale Käfigstrukturen des MAO sind belegt.^{34, 35}

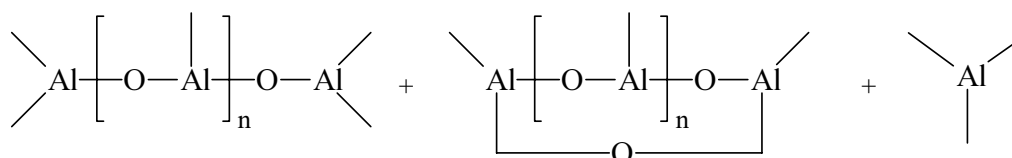


Abbildung 8: Zusammensetzung von Methylaluminoxan (MAO)

$n = 4 - 30$

Dieses Vielkomponentengemisch ist in der Lage mit Metallocenen hochaktive Polymerisationssysteme zu bilden. Dazu werden aber hohe Überschüsse des Cokatalysators benötigt. Ausgehend von Metallocenhaliden bewirkt das in MAO vorhandene TMA den Austausch der Halogenliganden gegen Methylgruppen, so daß bei ausreichendem Überschuß Metallocenalkyle entstehen (Abbildung 9).³⁶ Extrem Lewis-acide Zentren im MAO führen durch Abstraktion eines Methylgruppen zur Bildung eines kationischen Metallocenkomplexes, der als polymerisationsaktive Spezies dieses Katalysatorsystems angesehen wird.¹⁶ Die Erzielung hoher Polymerisationsaktivitäten ist nur möglich, weil MAO aufgrund seiner Größe nur schwache koordinative Bindungen mit dem Metallocenkation eingeht.³⁷

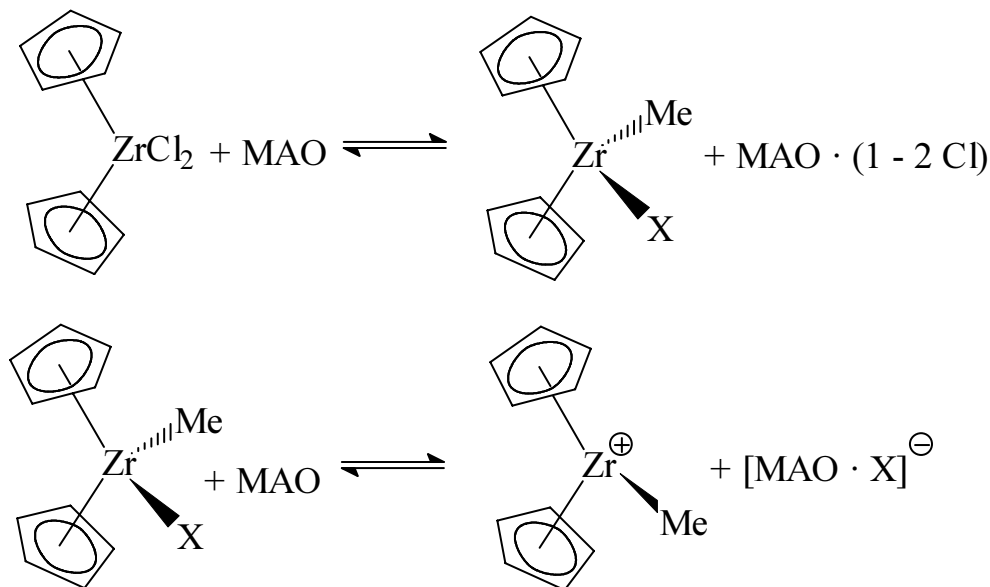


Abbildung 9: Aktivierung eines Metallocendichlorids mit MAO

X = Cl oder Me

- Vorteil der Erzeugung polymerisationsaktiver Katalysatorsysteme mit dem Cokatalysator MAO ist, daß die stabilen Metallocendihalide als Ausgangsverbindungen verwendet werden können. Zusätzlich kann das im Katalysatorsystem vorhandene TMA Verunreinigungen abfangen und so der Deaktivierung der Metallocenkationen durch Nebenreaktionen mit Verunreinigungen entgegenwirken.

- Nachteilig sind die hohen Überschüsse, in denen das MAO eingesetzt werden muß. Wegen des hohen Preises des MAOs ist der Cokatalysator der kostenentscheidende Faktor des Katalysatorsystems. Aus diesem Grund sollte ein Ersatz des Cokatalysators MAO einen wirtschaftlichen Vorteil für das Polymerisationsverfahren bedeuten.

2.2.2 Basenfreie kationische Metallocenkomplexe

Die Entwicklung *MAO-freier* Katalysatorsysteme wurde durch die Hypothese vorangetrieben, daß eine äußerst geringe Koordinationsfähigkeit des Anions entscheidend für die Aktivität des Katalysatorsystems ist.³³ Die Entwicklung *nicht koordinierender* Anionen in Form von perfluorierten Tetraphenylboraten ermöglichte die Erzeugung hochaktiver *MAO-freier* Katalysatorsysteme.^{38, 39, 40}

Mittlerweile haben sich zwei Wege etabliert, die beide von Metallocendialkylen ausgehen. Zum ersten wird ein kationischer Metallocenkomplex durch Protolyse-reaktion erzeugt. Zum zweiten führt die Abstraktionsreaktion eines Alkylrestes zur polymerisationsaktiven Verbindung (Abbildung 10). Häufig werden die Verbindungen $[\text{HNR}'_3]^+[\text{BAr}_4]^-$ und $[\text{CPh}_3]^+[\text{BAr}_4]^-$ Aktivator genannt.^{41, 42, 43, 44, 45}

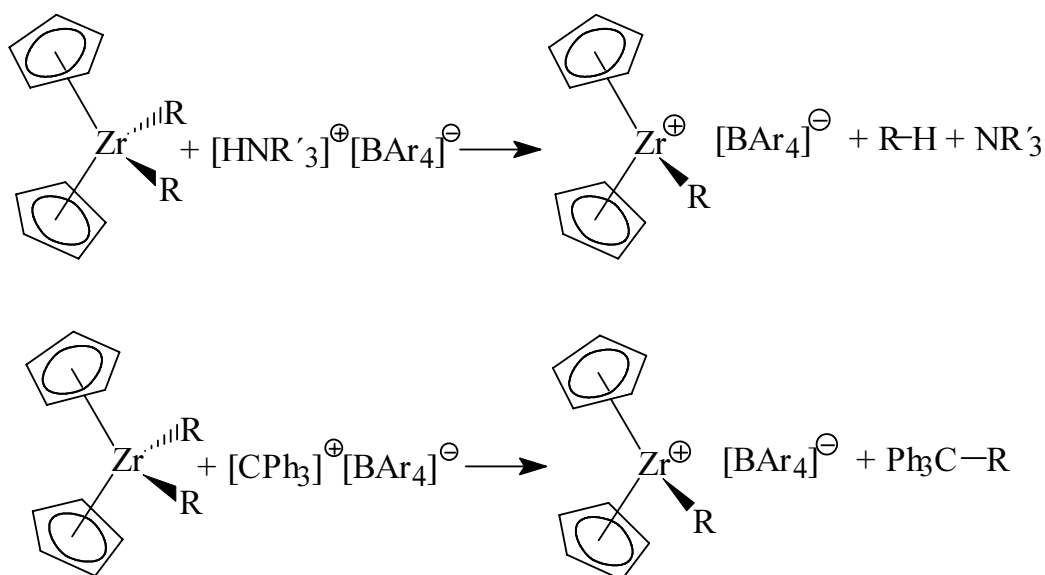


Abbildung 10: Erzeugung polymerisationsaktiver Kationen durch Protolyse-reaktion und durch Abstraktion eines Alkyl- liganden

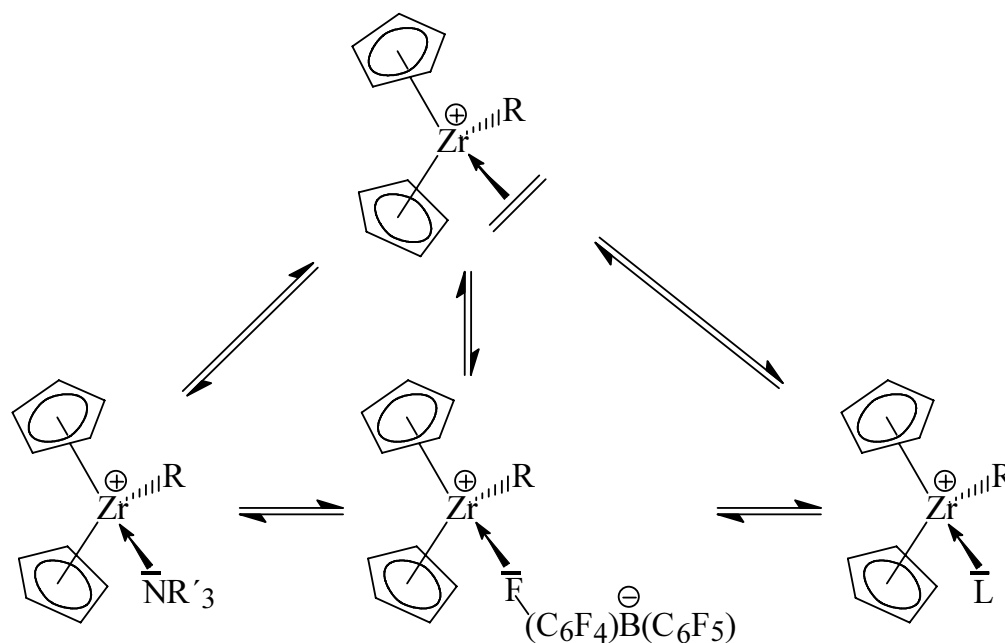
Ar = Aryl; Ph = Phenyl; R, R' = Alkyl, Aryl

- Von Vorteil bei der Erzeugung katalytisch aktiver Systeme auf diesem Weg ist, daß der Aktivator in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden kann, was einen enormen Kostenvorteil gegenüber dem *MAO-haltigen* Katalysatorsystem bedeutet. Außerdem weisen die *MAO-freien* Systeme teilweise höhere Polymerisationsaktivitäten auf als *MAO-haltige* Systeme.
- Der Nachteil dieser Katalysatorsysteme besteht darin, daß als Edukte Metallocendialkyle eingesetzt werden müssen, die äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind. Da keine Aluminiumalkyle, die Verunreinigungen abfangen können, in der Reaktionslösung vorhanden sind, können schon geringe Anteile von Verunreinigungen zur Deaktivierung des Katalysatorsystems führen. Zur Polymerisation müssen daher hochreine Lösungsmittel und Monomere eingesetzt werden, was eine technische Anwendung dieser Systeme ausschließt.

2.2.3 Wechselwirkungen von Lewis-Basen mit einem polymerisations-aktiven Metallozenkation

Für die Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems ist es entscheidend, daß das polymerisationsaktive Zentrum der Metallozenspezies für das Monomer zugänglich ist. Dieses ist nur dann der Fall, wenn die Koordinationsstelle am Zentralmetall nicht durch koordinierte Verbindungen besetzt ist, so daß sich ein Monomer an die *freie* Koordinationsstelle anlagern kann.²¹

Bochmann zeigte, daß unterschiedliche Verbindungen um die Koordination an der *freien* Koordinationsstelle konkurrieren (Abbildung 11). Neben dem Ethen konkurrieren noch das Lösungsmittel (**L**), das in der Protolysereaktion erzeugte Amin (NR'_3) und das Gegenion um die freie Koordinationsstelle.^{21, 42} Trotz der Verwendung sogenannter *schwach koordinierender* Gegenionen, wurde die Koordination der Fluoratome des Phenylliganden in $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ nachgewiesen.⁴⁶

Abbildung 11: Adduktgleichgewicht des solvatisierten Kations²¹

L = Lösungsmittel; R, R' = Alkyl, Aryl

Die Lage des chemischen Gleichgewichts ist nicht nur vom Gegenion abhängig, sondern auch vom Lösungsmittel. So ermöglicht die Steigerung der Lösungsmittelpolarität eine stärkere Dissoziation des Kation/Anionpaares.⁴⁷ Die stärkere Dissoziation bewirkt sowohl in *MAO-haltigen*,⁴⁸ als auch in *MAO-freien* Katalysatorsystemen eine Erhöhung der Polymerisationsaktivität.⁴⁹

Da aber das Lösungsmittel Addukt Komplexe mit dem Metallocenkation bildet, führt der Einsatz von stärker polaren Lösungsmitteln, die auch eine höhere Basizität besitzen, zur Erzeugung stabiler Komplexe. Solche stabile Komplexe sind nicht polymerisationsaktiv.^{20, 37, 50}

Des weiteren können auch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel eintreten. So führt der Einsatz *MAO-freier* Katalysatorsysteme in Dichlormethan zur Bildung unreaktiver Verbindungen.^{20, 37}

2.3 Polymerisation von Ethen

2.3.1 Polymerisationsmechanismus

Trotz vielfältiger Untersuchungen ist es bisher nicht gelungen einen allgemein akzeptierten Mechanismus zu finden, der alle beobachteten Effekte der Ethenpolymerisation erklärt. Versuche, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Komplexspezies zu identifizieren, werden einerseits durch eine komplexe Zeitabhängigkeit der Katalysereaktion behindert, andererseits erschwert die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation eine Auswertung. An einem aktiven Zentrum finden pro Sekunde bis zu 10.000 Insertionsreaktionen der Monomere in die Polymerkette statt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich enzymatischer Reaktionen liegt.^{33, 51} Die eigentliche Insertionsreaktion des Ethens soll innerhalb von Femtosekunden stattfinden.⁵²

Ein wichtiger Punkt bei der Aufstellung von Mechanismen kommt der Formulierung stabilisierter Grund- und Übergangszustände zu. Bei Polymerisationsreaktionen spielt das Auftreten stabilisierender, *agostischer* Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Die Stabilisierung des Grundzustandes von polymerisationsaktiven Metallocenspezies durch *β -agostische* Wechselwirkungen wurde dabei mit Messungen und Berechnungen belegt.^{53, 54, 55, 56, 57}

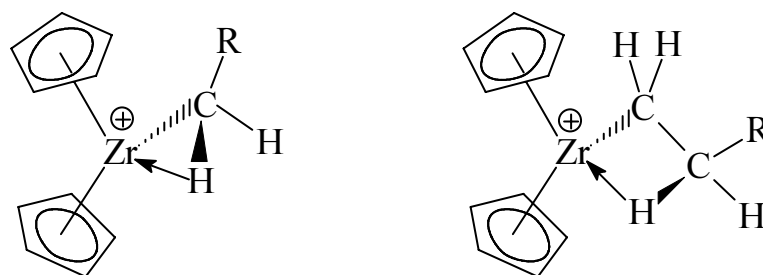


Abbildung 12: α - und β -agostische Wechselwirkung

In Abbildung 12 sind α - und β -agostische Wechselwirkungen dargestellt. Diese Wechselwirkungen sind als Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen zu verstehen. Ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe wirkt hierbei als Elektronendonator für

das kationische Zentralatom der Metallocenspezies, das den Akzeptor bildet.^{53, 54} Diese Art von Bindung ist vergleichbar mit der Hyperkonjugation von Carbokationen⁵⁸

- Einer der ältesten Reaktionsmechanismen, der breite Anerkennung fand, ist der Mechanismus von Cossee und Arlman (*Direktinsertions-Mechanismus*).⁵⁸ Dieser Mechanismus wurde für die heterogene Katalyse von Ziegler-Natta-Systemen aufgestellt, bildet aber auch die Grundlage für das Verständnis homogener Polymerisationssysteme. Die Insertion des Monomers in die Polymerkette erfolgt nach Abbildung 13.⁵⁹

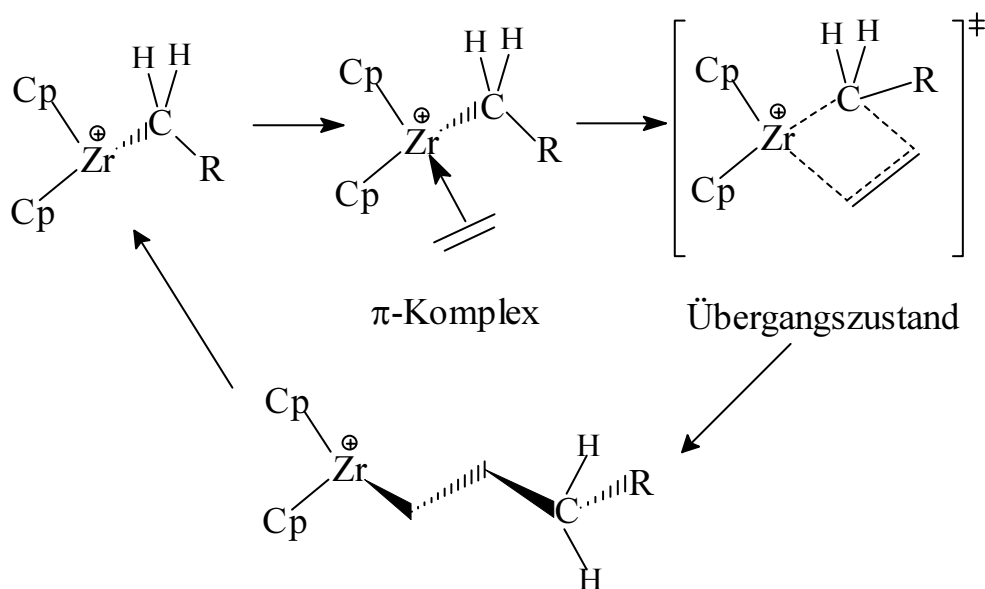


Abbildung 13: *Direktinsertions-Mechanismus* von Cossee und Arlman^{58*}

- Berechnungen des Übergangszustandes zeigen, daß α -agostische Wechselwirkungen zu einer stärkeren Stabilisierung des Übergangszustandes führen sollten. Diese bewirkt eine Absenkung der Aktivierungsenergie der Insertionsreaktion.^{55, 58, 60} Eine Modifikation des *Green-Rooney-Mechanismus*^{†61} durch

* β -agostische Wechselwirkungen sind in den Abbildungen 13 bis 16 nicht eingezeichnet.

† Green und Rooney schlugen einen Mechanismus vor, der entsprechend einer Methatesereaktion verläuft. Hierbei wird ein Wasserstoffatom auf das Metallzentrum übertragen.

Brookhart führte zur Formulierung eines Mechanismus, der sich durch α -agostische Wechselwirkung im Übergangszustand auszeichnet (*Modifizierter Green-Rooney-Mechanismus*; Abbildung 14). Diese Wechselwirkung bewirkt eine Stabilisierung des Übergangszustandes. Die *agostische* Wechselwirkung des Wasserstoffatoms mit dem Zentralatom des Metallocens bleibt während und auch nach der Insertion des Monomers bestehen. So wird im Produkt eine γ -agostische Wechselwirkung beobachtet.⁵³

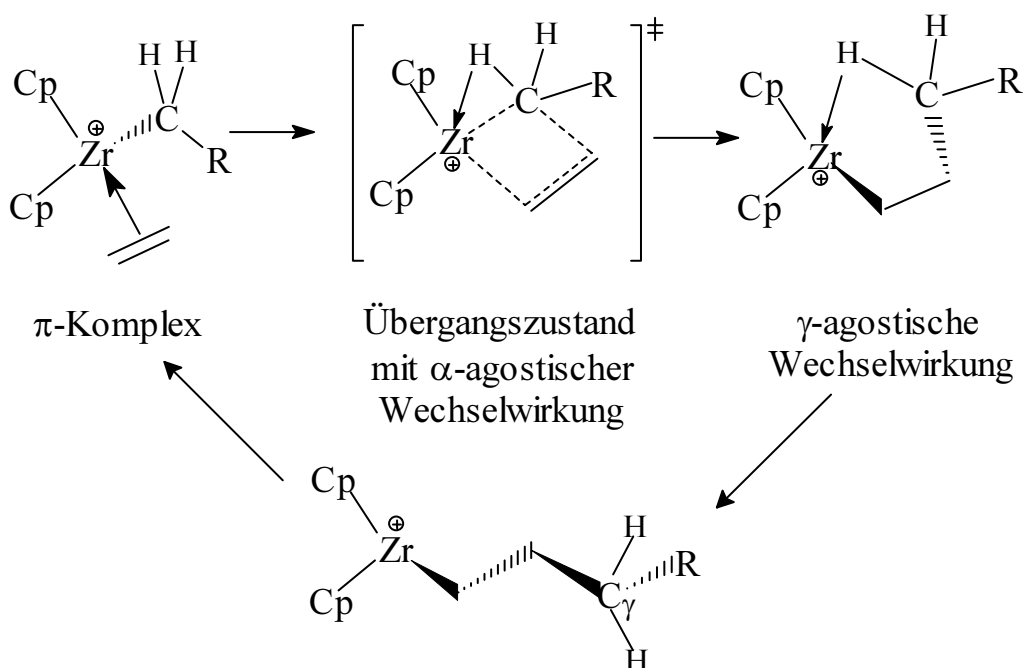


Abbildung 14: *Modifizierter Green-Rooney-Mechanismus*⁵⁸

Messungen unter Verwendung des kinetischen-Isotopen-Effektes und Berechnungen mit *ab-initio*-Methoden zeigten, daß beide Mechanismen möglich sind.^{55, 62, 63}

Daraus wurde geschlossen, daß beide Mechanismen parallel vorliegen können.^{55, 58, 64}

- Trotz der breiten Anerkennung, welche die vorgenannten Mechanismen erfahren, können diese nicht alle Beobachtungen in den Polymerisationen erklären. Eine dieser Beobachtungen ist, daß Reaktionsordnungen bezüglich des Monomers zwischen Eins und Zwei gefunden wurden. Dieser, aber auch weitere Gründe veranlaßten Ystenes einen Mechanismus zu formulieren an dessen Übergangszustand zwei Monomereinheiten beteiligt sind.^{65, 66}

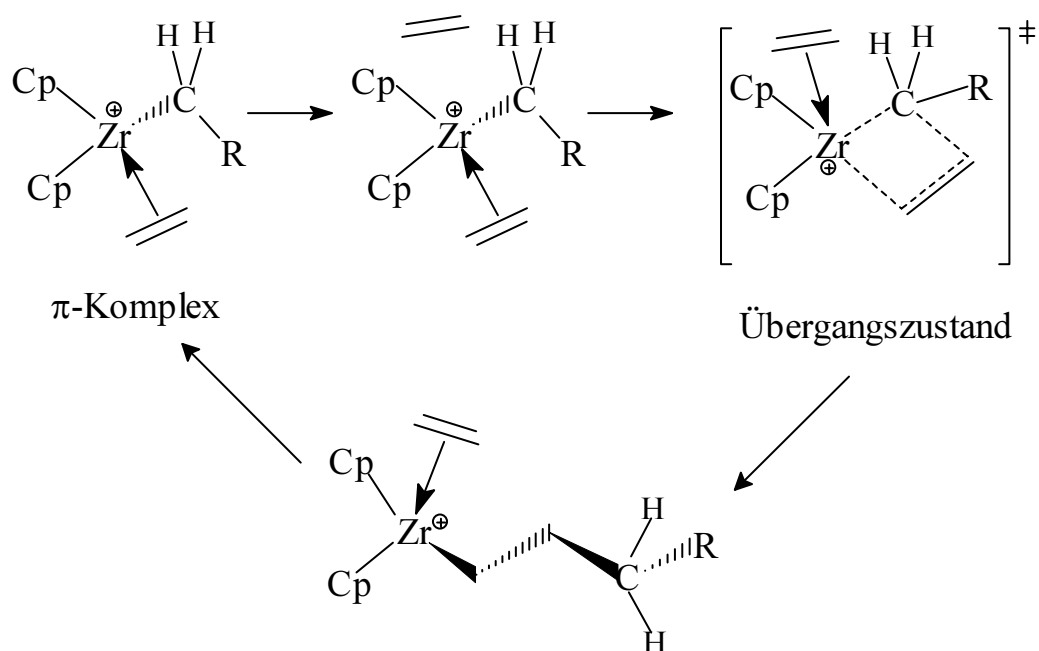


Abbildung 15: *Trigger-Mechanismus* nach Ystenes übertragen auf ein homogenes Katalysatorsystem

Dieser sogenannte *Trigger-Mechanismus* wurde für die heterogenen Ziegler-Systeme formuliert, kann aber auf homogene Systeme übertragen werden (Abbildung 15). Grundidee dieses Mechanismus ist, daß die Insertion eines Monomers nur in Anwesenheit eines weiteren Monomers stattfinden kann. Dieses zweite Monomer koordiniert direkt nach der Insertion des ersten Monomers an die freie Koordinationsstelle des Metallocenkations, so daß die polymerisationsaktive Spezies stabilisiert wird. Im Übergangszustand ist nur das erste Monomer an den Komplex gebunden, das zweite befindet sich in der Koordinationssphäre des Komplexes und „triggert“ durch die Möglichkeit zur Koordination die Insertion des ersten.

Dieser Mechanismus bietet die Möglichkeit eine Reaktionsordnung von Zwei bezüglich des Monomers zu erklären. Daneben können auch weitere Phänomene erklärt werden. So kann z. B. die Stereoregularität prochiraler Monomere auf die Wechselwirkung der beiden Monomereinheiten zurückgeführt werden.⁶⁷

- Kürzlich formulierte Brintzinger ausgehend von quantenmechanischen Berechnungen, den sogenannten *pull-in-Mechanismus*.⁶⁸ Bei diesem Mechanismus kann die Insertion des Monomers über zwei unterschiedliche Reaktionswege mit den Geschwindigkeitskonstanten k_I und k_{II} erfolgen (Abbildung 16).

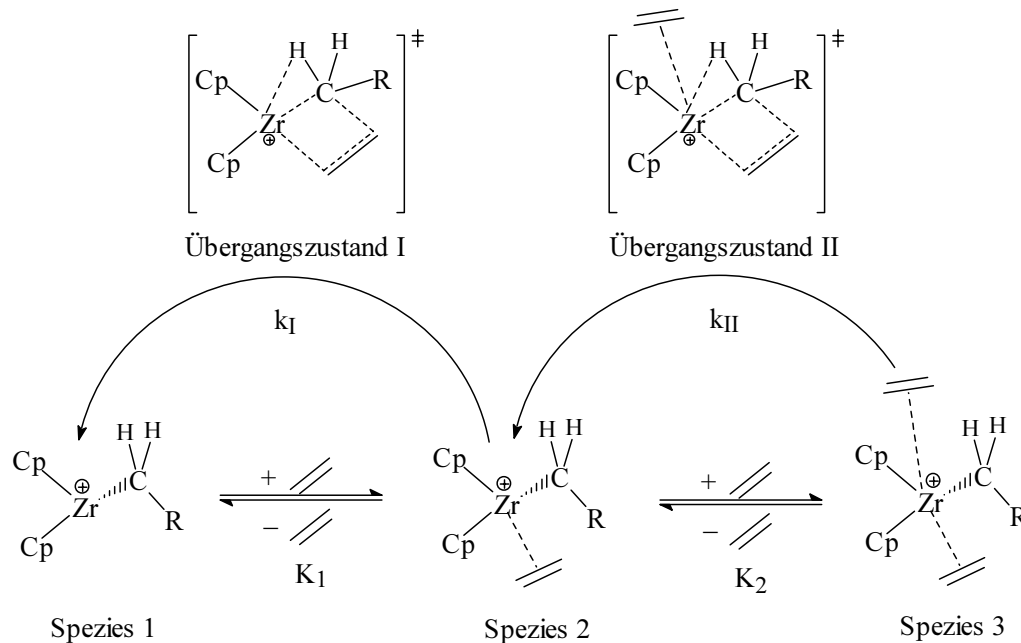


Abbildung 16: *Pull-in-Mechanismus* von Brintzinger⁶⁸

In Abbildung 16 ist zu sehen, daß drei kationische Metallocenspezies miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei Spezies 1 befindet sich kein, bei Spezies 2 ein und bei Spezies 3 zwei Monomere in der Koordinationssphäre des Metallocenkations. Erfolgt die Insertionsreaktion ausgehend von Spezies 3, entspricht dies einer Reaktionsordnung von Zwei bezüglich des Monomers; erfolgt die Insertion ausgehend von Spezies 2, so wäre dies eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Monomers. Verlaufen die Insertionsreaktionen parallel nach beiden Reaktionswegen, so können auch gebrochene Reaktionsordnungen, die zwischen Eins und Zwei liegen, erklärt werden.⁶⁸

Auf Grundlage des Mechanismus leitete Brintzinger ein Geschwindigkeitsgesetz her, das Reaktionsordnungen des Monomers zwischen Eins und Zwei erklärt:

$$v_p = \frac{[C^*] \cdot (k_{II} \cdot [M]^2 + k_I \cdot K_2 \cdot [M])}{[M]^2 + K_2 \cdot [M] + K_2 \cdot K_1} \quad \text{Gleichung 1}^{68}$$

v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	[mol/(l·s)]
$[C^*]$: Konzentration polymerisationsaktiver Zentren	[mol/l]
$[M]$: Monomerkonzentration	[mol/l]
k_I, k_{II}	: Geschwindigkeitskonstante für Polymerisationen bezüglich des Übergangszustands I oder II	[1/s]
K_1, K_2	: Gleichgewichtskonstanten	[mol/l]

Berechnungen von Brintzinger zeigten, daß Spezies 1 gegenüber Spezies 2 begünstigt ist (K_1 ist groß) und daß die Insertionsreaktion bevorzugt über den olefinstabilisierten Übergangszustand (**II**) verläuft ($k_I < k_{II}$). Da die Gleichgewichtskonstante K_2 zu etwa Eins bestimmt wurde und K_1 groß ist, ist das Produkt $K_2 \cdot K_1$ bis zu hohen Monomerkonzentrationen der bestimmende Term im Nenner von Gleichung 1.* Bei diesen Vorgaben ergibt sich aus Gleichung 1, daß bei niedrigen Monomerkonzentrationen eine Reaktionsordnung von Eins zu erwarten ist. Bei hohen Monomerkonzentrationen sollte eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des Monomers auftreten.⁶⁸ Dies konnte durch kinetische Messungen der Propenpolymerisation bestätigt werden.⁶⁹

2.3.2 Polymerisationsverfahren^{2, 70}

Zur Erzeugung des Polyethylens sind vier unterschiedliche Verfahren gebräuchlich. Von diesen Verfahren wird das *Hochdruckverfahren* vorwiegend zur Produktion von LDPE eingesetzt. *Lösungs-, Suspensions- und Gasphasenverfahren* dienen zur Erzeugung von HDPE und LLDPE. In Tabelle 1 sind die Reaktionsbedingungen der Verfahren angegeben.

* Bei $K_2 \approx 1$ mol/l ist $K_1 \cdot K_2$ solange der bestimmende Term im Nenner solange $K_1 > [M]$ und $K_1 \cdot K_2 > [M]^2$ ist.

	T [°C]	p [MPa]	Polymere
Hochdruck	200 – 300	150 – 300	LDPE/LLDPE
Lösung	130 – 270	0,5 – 10	HDPE/LLDPE
Suspension	60 – 100	0,5 – 4	HDPE/LLDPE
Gasphase	80 – 100	0,5 - 2	HDPE/LLDPE

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der Polymerisationsverfahren

- **Hochdruckverfahren:** Die Polymerisation findet in kontinuierlich betriebenen Autoklaven oder Rohrreaktoren statt, wobei mittlerweile in einem Reaktor bis zu 300.000 Tonnen Polymer pro Jahr erzeugt werden.⁷¹ Die Erzeugung des LDPE verläuft in einem radikalischen Polymerisationsprozeß. Als Initiator für den Kettenstart kommen organische Peroxide und elementarer Sauerstoff zum Einsatz. Reaktionstemperaturen von 200 bis 300 °C und Reaktionsdrücke zwischen 150 und 300 MPa ermöglichen es, daß das entstandene Polymer im überkritischen Ethen gelöst ist.

Neben den radikalischen Polymerisationen werden mittlerweile mit dem Hochdruckverfahren auch katalysierte Polymerisationen unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren durchgeführt. Durch Copolymerisation des Ethens mit α -Olefinen wird so großtechnisch LLDPE erhalten.⁷²

Vorteil des Hochdruckverfahrens ist das leichte Abtrennen der Polymere vom Monomer, das durch stufenweises Entspannen des Druckes erfolgt.

Nachteilig wirken sich die hohen Betriebs- und Anschaffungskosten des Reaktors aus. Außerdem müssen aufgrund des hohen Gefahrenpotentials des verdichteten Ethens besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden.

- **Lösungsverfahren:** Im Lösungsverfahren werden vorwiegend Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren eingesetzt. Eine Anwendung eines metallocenhaltigen Katalysatorsystems in der Lösungspolymerisation ist bekannt. Mit der INSITE[®]-Technologie der Dow Chemical werden durch Einsatz von „constrained geometry“ Katalysatoren Copolymere mit Langkettenverzweigungen erzeugt.⁷³ Dieses Verfahren wird bei kurzen Verweilzeiten betrieben, da

metallocenhaltige Katalysatorsysteme zu schnellen Deaktivierungsreaktionen bei erhöhter Temperatur neigen.^{74, 75} Beim Lösungsverfahren werden zumeist aliphatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel für die Polymere verwendet. Um diese Löslichkeit des Polymers im Lösungsmittel zu gewährleisten, muß die Temperatur in aliphatischen Lösungsmitteln über dem Schmelzpunkt der Polymere liegen. Aus diesem Grund werden technische Polymerisationen bei Temperaturen zwischen 130 und 270 °C durchgeführt. Reaktionsdrücke bis zu 10 MPa führen zu einer ausreichenden Konzentration an Monomer im Lösungsmittel.

Von Vorteil ist die hohe Raum-Zeit-Ausbeute dieses Verfahrens. Es macht kleine Reaktoren und Polymerisationen bei kurzen Verweilzeiten möglich.

Von Nachteil ist, daß mit zunehmender Polymerkonzentration die Viskosität des Reaktionssystems ansteigt, was die Umsätze auf maximal 10 % begrenzt. Ein weiterer Nachteil dieses und auch des Suspensionsverfahrens ist, daß nach der Polymerisation das Lösungsmittel abgetrennt werden muß, was die Kosten beider Verfahren erhöht.

- **Suspensionsverfahren:** In diesem Verfahren kommen neben Ziegler-Natta- und Phillips-Katalysatoren bereits häufig metallocenhaltige Katalysatorsysteme zum Einsatz. Als Lösungsmittel werden aliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet, in denen das Polymere im Gegensatz zum Lösungsverfahren nicht gelöst, sondern im Lösungsmittel suspendiert vorliegt. Aus diesem Grund sind die Reaktionstemperaturen auf den Bereich bis 100 °C begrenzt. Die Polymerisation wird zumeist in Rührkessel- oder Schlaufenreaktoren durchgeführt.

Aufgrund der niedrigen Temperaturen des Suspensionsverfahrens ist der Einsatz von metallocenhaltigen Katalysatorsystemen begünstigt. Die niedrigeren Temperaturen ermöglichen es, Polymere mit extrem hohen Molekulargewichten zu erhalten. Durch den Einsatz einer Vielzahl von Comonomeren ist eine breite Variation in den Eigenschaften der erhaltenen Polymere möglich. So können z. B. durch Einsatz mehrerer, hintereinandergeschalteter Reaktoren (*Kaskadentechnologie*) *in-situ* Blends erzeugt werden.

Nachteil sind die hohen Verweilzeiten - bis zu mehrere Stunden -, die durch die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten bei niedrigen Temperaturen bedingt werden. Dies macht große Reaktoren, die wegen möglicher Ablagerungen auch stark durchmischt werden müssen, erforderlich. Daneben kann die Reaktionswärme der Polymerisation wesentlich schlechter genutzt werden als beim Lösungsverfahren.

- **Gasphasenverfahren:** Im Gasphasenverfahren liegt das Polymere, wie auch im Suspensionsprozeß, in Form heterogener Partikel vor. Die Polymerpartikel wachsen in einer Wirbelschicht aus Ethen. Es müssen geträgerte Katalysatoren eingesetzt werden, wobei sich die Trägersubstanzen je nach Katalysatorsystem unterscheiden. Für Metallocene dienen vorwiegend Silikate als Trägersubstanz.⁷⁶ Das Verfahren wird bei Reaktionsbedingungen wie beim Suspensionsprozeß durchgeführt. Dabei ist die Reaktionstemperatur aufgrund der Koagulation der Katalysatorpartikel ebenfalls auf maximal 100 °C begrenzt.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der einfachen Aufarbeitung der erhaltenen Polymere - die Abtrennung des Lösungsmittels entfällt.

Nachteilig wirkt sich aus, daß nur heterogenisierte Katalysatoren eingesetzt werden können. Der Umsatz pro Durchgang liegt lediglich bei 2 - 3% und die Copolymerisation ist auf den Einsatz gasförmiger Comonomere beschränkt.

Neben den hier vorgestellten Verfahren gibt es Abwandlungen und Kombinationen der einzelnen Prozesse. So benutzt Borealis den Borstar-Prozeß® zur Erzeugung spezieller Copolymere. Durch Polymerisation homogener Katalysatorsysteme in einem Schleifenreaktor werden Polymerpartikel erzeugt, die zur weiteren Reaktion direkt in einen Gasphasenreaktor geleitet werden. So können durch geeignete Wahl der Prozeßbedingungen Polymere mit bimodalen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.⁷⁷

3. Motivation und Aufgabenstellung

Sehr viele wissenschaftliche und technische Untersuchungen haben dazu geführt, daß metallocenhaltige Katalysatorsysteme Einzug in industrielle Polymerisationsprozesse gefunden haben. Exzellente Produkteigenschaften der gewonnenen Polymere und hohe Produktivitäten der Katalysatorsysteme sind Ansporn für weitere Forschungen, so daß weitere Fortschritte in diesem Bereich zu erwarten sind.

Metallocenhaltigen Katalysatorsystemen werden bislang vorwiegend in *Suspensions-* und *Gasphasenprozesse* verwendet. Dies beruht vor allem auf den niedrigen Reaktionstemperaturen beider Polymerisationsverfahren. Für höhere Reaktionstemperaturen ist es schwierig thermostabile Katalysatorsysteme zu finden, da bei hohen Temperaturen Deaktivierungsreaktionen innerhalb weniger Minuten auftreten.^{74, 75} Aus diesem Grund existieren auch nur wenige Messungen bei erhöhten Temperaturen.

Untersuchungen bei erhöhtem Druck sind in ähnlich geringer Zahl vorhanden. Der Grund dafür ist, daß die Polymerisationen bisher vorwiegend in Laborautoklaven, bestehend aus Glas, durchgeführt wurden. Diese Glasautoklaven gewährleisten eine optimale optische Kontrolle der Polymerisation, begrenzen den Reaktionsdruck aber auf maximal 0,5 MPa.

Bedenkt man den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Raum-Zeit-Ausbeute, so ist durch eine Steigerung der Reaktionstemperatur ein Kostenvorteil gegenüber den Verfahren bei niedriger Temperatur zu erwarten. Dafür werden allerdings thermostabile Katalysatorsysteme benötigt. Wird als zweite Einflußgröße der Druck betrachtet, so führt eine Erhöhung des Reaktionsdruckes zur Konzentrationserhöhung des Monomers im Reaktor. Diese erhöhte Monomerkonzentration sollte die Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens ebenfalls positiv beeinflussen.

In dieser Arbeit sollten metallocenhaltige Katalysatorsysteme auf ihre Eignung als *drop-in* Katalysatoren für bestehende Anlagen der Lösungspolymerisation überprüft werden. Daher sollten Polymerisationen bei den Bedingungen der Lösungs-

polymerisation - erhöhte Temperatur und erhöhter Druck - durchgeführt werden. Hierfür war eine Polymerisationsapparatur aufzubauen, die den Anforderungen der Lösungspolymerisation entsprach. Die Apparatur sollte für Drücke bis 10 MPa und Temperaturen bis 200 °C ausgelegt sein. Daneben war sie so zu konstruieren, daß eine kinetische Auswertung des Reaktionsgeschehens möglich war. Die Messung des nachgelieferten Ethens sollte eine zeitliche Erfassung des Ethenverbrauchs im Reaktor ermöglichen.

Für die kinetische Auswertung des Polymerisationsverlaufes war es wichtig, Kenntnis über die Phasenzusammensetzung im Reaktor zu erhalten. Aus diesem Grund mußten vor der Durchführung der Polymerisationen Untersuchungen über die Phasenzusammensetzung im Reaktor erfolgen. Des weiteren war die Löslichkeit des Polymers im Reaktionsgemisch zu überprüfen.

Als Katalysatorsysteme sollten Systeme verwendet werden, die für den technischen Einsatz geeignet sind. Hierfür wurden *ternäre* Katalysatorsysteme, bestehend aus Metallocendichlorid/TiBA/[HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, gewählt. Lösungsmittel war das häufig verwendete Toluol.

Ein Ziel dieser Arbeit war es Untersuchungen über den Einfluß des Druckes (Monomerkonzentration), der Temperatur und der Metallocenkonzentration durchzuführen. Es sollten die Reaktionsordnungen bezüglich Metallocen und Monomer bestimmt werden. Weiterhin war vor allem der Einfluß der Temperatur auf die zu erwartende Deaktivierung der Katalysatorsysteme zu untersuchen. Kinetische Untersuchungen der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit sollten zur Aufklärung des Deaktivierungsgeschehens beitragen.

Da von Polymerisationen mit *MAO-haltigen* Katalysatorsystemen bekannt ist, daß die Konzentration des Cokatalysators erheblichen Einfluß auf die Polymerisation hat, sollten in dieser Arbeit ebenfalls Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration des Aluminiumalkyls TiBA auf die Polymerisation durchgeführt werden.

Weiterhin ist bekannt, daß das Aluminiumalkyl einerseits als Alkylierungsmittel bei der Aktivierung des Katalysatorsystems wirkt, andererseits aber auch zum Abfangen von Verunreinigungen im Reaktionsgemisch dient. Soweit möglich, sollte versucht werden die einzelnen Einflüsse auf das Polymerisationsgeschehen getrennt zu beschreiben.

Da es wichtig ist für die Polymerisationen bei hohen Temperaturen thermostabile Katalysatorsysteme zu finden, waren neue Metallocene zu synthetisieren, die diesen Ansprüchen gerecht werden. Als Ausgangspunkt dafür dienten Untersuchungen von Bochmann, die zeigten, daß bei Koordination eines Elektronendonoriganden an das kationische Metallzentrum eines Metallocens eine Steigerung der Thermostabilität erreicht wird.^{78, 79} Unter diesem Gesichtspunkt sollten Metallocene mit einer Donorfunktion synthetisiert und anschließend in der Polymerisation eingesetzt werden. Ein Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der Polymere donorfunktionalisierter Metallocene mit anderen Polymeren könnte möglicherweise Hinweise auf die Art der polymerisationsaktiven Spezies und somit Hinweise auf den Einfluß des Donoriganden geben.

4. Phasengleichgewichte

4.1 Berechnung von Phasengleichgewichten

Für die Ermittlung von kinetischen Daten werden die genauen Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe benötigt. In Mischphasen von Gas und Flüssigkeit können die Konzentrationen bei geringen Drücken aus der Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit berechnet werden. Die Löslichkeit von Gasen in ideal verdünnten Lösungen ergibt sich aus dem Henryschen Gesetz:⁸⁰

$$x_i = k_{\text{Henry}} \cdot p_i \quad \text{Gleichung 2}^{80}$$

x_i : Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase

k_{Henry} : Henrysche Konstante [1/Pa]

p_i : Partialdruck der Komponente i in der Gasphase [Pa]

Mit steigenden Drücken erhöht sich die Löslichkeit der Gase in der Flüssigphase. Zum einen wird hierdurch das Volumen der Flüssigphase verändert, zum anderen handelt es sich nun um keine verdünnte Lösung mehr, so daß das Henrysche Gesetz nicht mehr anwendbar ist.⁸¹

Die Grundlage für Phasengleichgewichte bildet der 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Mit diesem läßt sich herleiten, daß im Gleichgewicht Temperatur, Druck und das chemische Potential aller Komponenten i in allen Phasen identisch sein muß. Da sich das chemische Potential als Funktion der Fugazität f_i beschreiben läßt, gilt für das chemische Gleichgewicht von zwei Phasen I und II:⁸²

$$f_i^I = f_i^{II} \quad \text{Gleichung 3}^{82}$$

f_i : Fugazität der Komponente i in der Phase I oder II [Pa]

Zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung im Gleichgewichtszustand müssen die Fugazitäten aller Komponenten in den koexistierenden Phasen I und II mit Hilfe von iterativen Algorithmen solange berechnet werden, bis sie übereinstimmen.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Fugazitäten bietet die Integration des molaren Volumens V_m^i über den Druck.⁸³ Dieses kann aus Zustandsgleichungen berechnet werden.

$$\ln \frac{f_i}{x_i \cdot p} = \frac{1}{R_{\text{univ}} \cdot T} \cdot \int_0^p \left(V_m^i - \frac{R_{\text{univ}} \cdot T}{p} \right) dp \quad \text{Gleichung 4}^{83}$$

p	: Gesamtdruck des Systems	[Pa]
R_{univ}	: universelle Gaskonstante	[J/(mol·K)]
V_m^i	: molares Volumen der Komponente i	[m ³ /mol]

So wird es möglich Phasengleichgewichte mit Hilfe von Zustandsgleichungen zu berechnen. Das Auffinden der richtigen Zustandsgleichung stellt hierbei die eigentliche Schwierigkeit dar, da dies entscheidend für die Genauigkeit der Berechnung ist. Des weiteren liefert die Zustandsgleichung nur eine Beschreibung der Einzelkomponenten. Erst durch entsprechende Mischungsregeln, deren Auswahl ebenfalls entscheidend ist, wird die Berechnung von Mehrkomponentensystemen möglich.

Da der Wahl der Zustandsgleichung und der entsprechenden Mischungsregeln eine so entscheidende Bedeutung zukommt, ist ein Vergleich der Berechnung mit Meßwerten unerlässlich.

Zur Berechnung des Systems Toluol/Ethen wird die Peng-Robinson-Gleichung⁸⁴ gewählt (Gleichung 5). Sie gehört zu den kubischen Zustandsgleichungen,⁸⁵ die breite Anwendung finden, da diese einfach und auch bei hohen Drücken anwendbar sind.⁸¹ Am weitesten verbreitet bei diesem Gleichungstyp sind die Gleichungen von Soave-Redlich-Kwong⁸⁶ und von Peng-Robinson. Da die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung die Flüssigkeitsdichten, die zur Berechnung der Konzentration benötigt werden, nur sehr ungenau wiedergibt, wurde die Peng-Robinson-Gleichung zur Berechnung der Daten gewählt.^{84, 87} Die Peng-Robinson-Gleichung wurde bereits erfolgreich zur Berechnung einiger sehr ähnlicher Systeme eingesetzt.^{88, 89, 90, 91}

$$p = \frac{R_{\text{univ}} \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad \text{Gleichung 5}^{84}$$

Die Peng-Robinson-Gleichung stellt eine Erweiterung der Van der Waals-Gleichung⁹² dar. Die Konstante $a(T)$ ist hierbei ein Ausdruck für die Anziehungskräfte der Moleküle, b beschreibt das Eigenvolumen der Moleküle bzw. die Abstoßungskräfte. Beide Konstanten werden unter Verwendung der kritischen Größen T_{krit} und p_{krit} berechnet:

$$a(T) = 0,45724 \frac{R_{\text{univ}}^2 \cdot T_{\text{krit}}^2}{p_{\text{krit}}} \cdot \alpha(T) \quad \text{Gleichung 6}$$

$$b = 0,0778 \frac{R_{\text{univ}} \cdot T_{\text{krit}}}{p_{\text{krit}}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Im Gegensatz zur Van der Waals-Gleichung ist der Anziehungsterm der Peng-Robinson-Gleichung $a(T)$ temperaturabhängig formuliert. Die Berechnung erfolgt mit der reduzierten Temperatur T_{red} und dem azentrischen Faktor ω :⁹³

$$\alpha(T) = [1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_{\text{red}}})]^2 \quad \text{Gleichung 8}$$

$$T_{\text{red}} = \frac{T}{T_{\text{krit}}} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Zustandsgleichungen als solche ermöglichen nur die Berechnung von Reinstoffen. Durch die zuvor erwähnten Mischungsregeln wird die Anwendung dieser Gleichung auf Systeme mit mehr als einer Komponente möglich. Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung wird durch die Molenbrüche x_i und x_j berücksichtigt. Für die weitere Berechnung werden die folgenden Mischungsregeln des Van der Waals-Typs verwendet:⁸⁴

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad \text{Gleichung 10}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad \text{Gleichung 11}$$

Der Parameter $a_{ij}(T)$ kann mit der empirischen Gleichung 12 direkt aus dem geometrischen Mittelwert der Reinstoffparameter und dem binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} berechnet werden. Dabei bietet der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} die Möglichkeit einer Anpassung von Meßwerten an die Gleichung. Er ist ein Maß für die Abweichung des realen Verhaltens der Mischung.

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T) a_j(T)} \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{Gleichung 12}$$

für $i = j$ gilt $k_{ij} = 0$

Zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung wurden mit Hilfe der Peng-Robinson-Gleichung die Fugazitäten aller Komponenten in den koexistierenden Phasen I und II unter Variation der Zusammensetzung solange berechnet, bis diese gleich waren. Diese Berechnungen erfolgten mit dem Programm ASPEN Plus[®] Version 10.1.

Zur Berechnung wurden die folgenden kritischen Daten und azentrischen Faktoren verwendet (Tabelle 2).

	Ethen	Toluol
$T_{\text{krit}} [\text{K}]$	282,34	591,75
$p_{\text{krit}} [\text{MPa}]$	5,041	4,108
ω	0,086248	0,26401

Tabelle 2: Kritische Daten von Ethen und Toluol⁹⁴

4.2 Meßapparatur

Die Phasengleichgewichtsuntersuchungen wurden in einem thermostatisierten Schwenkautoklaven durchgeführt (Abbildung 17). Dieser besitzt ein Volumen von 0,75 Liter und ist für Drücke bis 250 MPa und Temperaturen bis 250 °C ausgelegt.

Für die optische Verfolgung des Phasenverhaltens sind zwei gegenüberliegende Saphirfenster eingebaut, über die mittels einer Lampe Licht eingestrahlt werden kann. Ein Regelsystem, bestehend aus Metallbalg, Hydraulikpumpe und Regelungseinheit verhindert das Absinken des Druckes während der Messungen und Probennahmen.⁹⁵

Nadelventile an beiden Stirnseiten des Autoklaven ermöglichen die Probennahme aus der schweren und leichten Phase. Die Proben werden in einem evakuierten Schlenkgefäß bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefroren. Anschließend wird das Schlenkgefäß mit evakuierten Gefäßen bekannten Volumens verbunden, die Probe aufgetaut und der sich einstellende Druck gemessen. Nach Auswaage der Flüssigphase kann bei Berücksichtigung der gelösten Gasmenge die Zusammensetzung der Probe errechnet werden.⁹⁶

Die Messung der Entmischungspunkte erfolgt durch Variation der Temperatur bei konstantem Druck. Eine Entmischung der Phasen zeigt sich in Form einer Abschwächung des Lichtstrahls durch das Saphirfenster. Diese Abschwächung führt bis zur völligen Verdunkelung der Mischung.⁹⁵

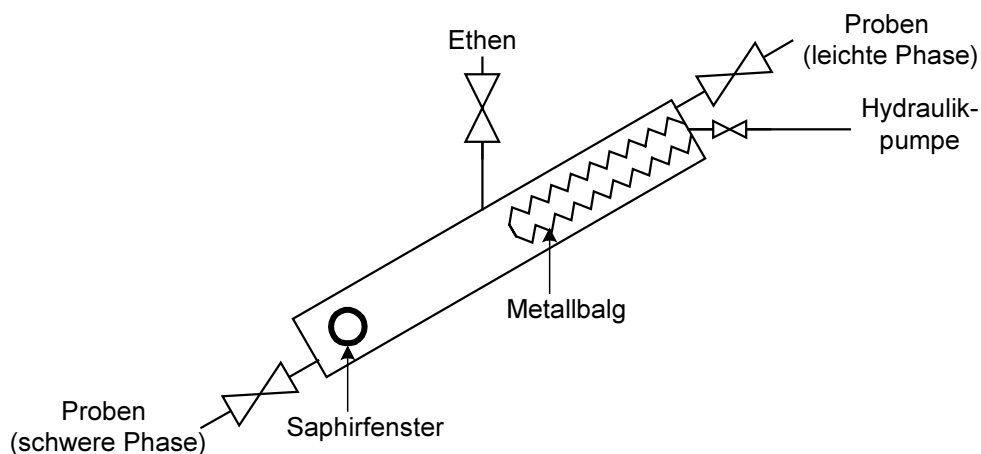


Abbildung 17: Phasengleichgewichtsapparatur

4.3 Phasendiagramm von Ethen und Toluol

4.3.1 Phasenzusammensetzungen bei Variation des Druckes

Für das Mischphasensystem Toluol/Ethen lagen experimentelle Gleichgewichtsdaten bei erhöhtem Druck und einer Temperatur von 73,5 °C vor (Abbildung 18).⁹⁷ An diesen wurde zunächst die Anwendbarkeit der Zustandsgleichung untersucht.

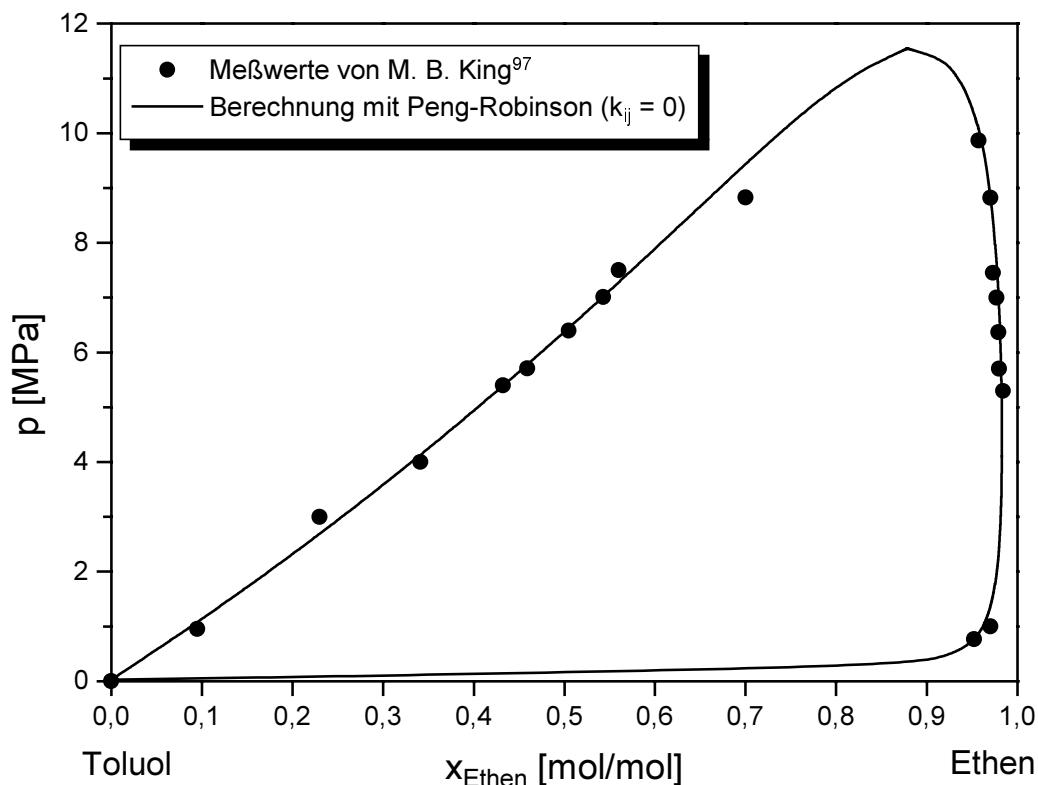


Abbildung 18: Phasenzusammensetzung von Ethen/Toluol bei 73,5 °C⁹⁷

Abbildung 18 zeigt, daß die Meßwerte gut mit der gewählten Zustandsgleichung beschrieben werden können. Bei dieser Temperatur ist noch keine Anpassung durch den binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} nötig.

Für die Phasenzusammensetzung von Ethen/Toluol-Mischungen bei der späteren Meßtemperatur von 100 °C existieren allerdings keine Literaturdaten. Durch Messung von Phasenzusammensetzungen bei ausgewählten Drücken sollte sichergestellt werden, daß die Peng-Robinson-Gleichung auch bei 100 °C die Meßwerte gut beschreibt (Tabelle 3) und so eine Berechnung der Phasenzusammensetzungen möglich ist.

Druck [MPa]	Messwerte		k_{ij} (angepaßt)
	x_{Ethen} Flüssigphase [mol/mol]	y_{Ethen} Gasphase [mol/mol]	
6	0,420		- 0,021
7	0,499		- 0,037
7	0,487	0,960	- 0,028
8	0,552		- 0,034
Mittelwert			-0,030

Tabelle 3: Phasenzusammensetzungen bei 100 °C und
angepaßte Wechselwirkungsparameter k_{ij}

Erst durch Variation des anpaßbaren Wechselwirkungsparameters k_{ij} konnten die Meßwerte bei 100 °C mit der Peng-Robinson-Gleichung beschrieben werden. Für die Anwendbarkeit der Peng-Robinson-Gleichung ist zu beachten, daß der Parameter k_{ij} klein gegenüber 1 sein muß. Der sich ergebende Mittelwert von $k_{ij} = - 0,030$

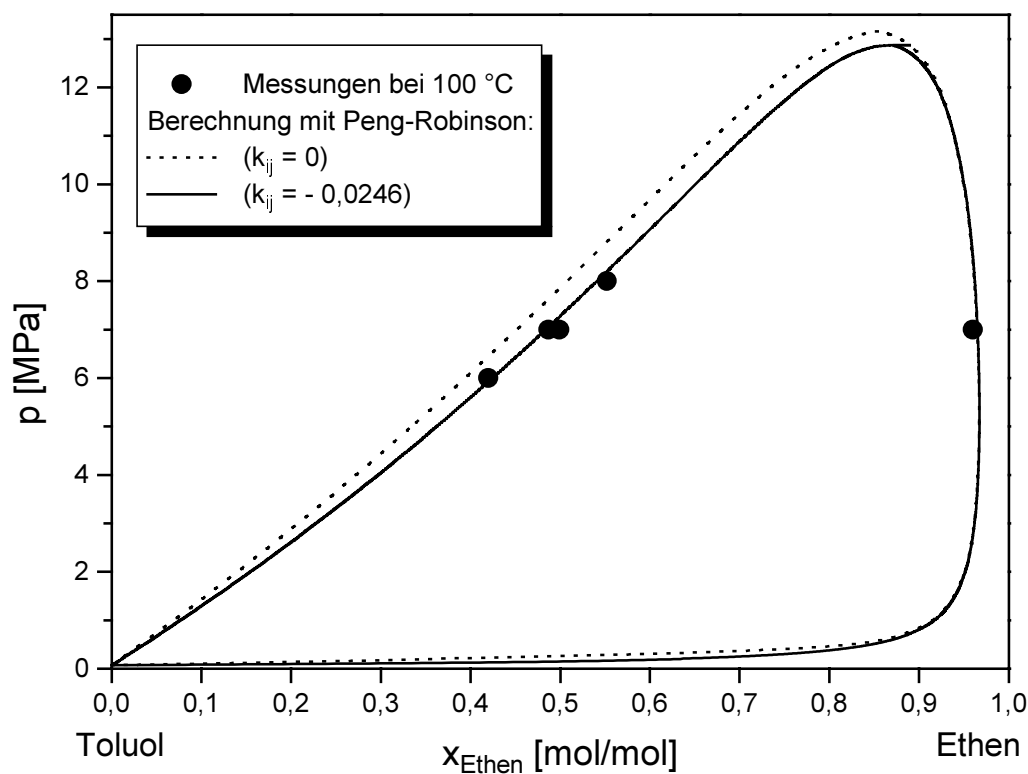


Abbildung 19: Phasenzusammensetzung bei Variation des Druckes

erfüllt diese Voraussetzung, macht allerdings deutlich, daß die Meßwerte nicht ohne empirische Anpassung mit der Peng-Robinson-Gleichung beschrieben werden können. Dies zeigt auch, wie wichtig eine Überprüfung berechneter Größen mit Meßwerten ist.

In Abbildung 19 sind die Berechnungen mit $k_{ij} = 0$ und $k_{ij} = -0,0246$ gegenübergestellt. Für die Anpassung wurde k_{ij} iterativ unter Minimierung der Fehlerquadratsumme ermittelt. Die k_{ij} -Werte können mit Gleichung 13 (Kapitel 4.3.2, Seite 36) berechnet werden.

4.3.2 Phasenzusammensetzungen bei Variation der Temperatur

In diesem Kapitel werden die Phasenzusammensetzungen bei Temperaturen zwischen 90 und 140 °C gezeigt. Der Druck wurde bei 7 MPa konstant gehalten. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Messung und die empirisch ermittelten binären Wechselwirkungsparameter aufgeführt.

Temperatur [°C]	Meßwerte		k_{ij} (angepaßt)
	x_{Ethen} Flüssigphase [mol/mol]	y_{Ethen} Gasphase [mol/mol]	
73,5 ⁹⁷	0,543 ⁹⁷	0,977 ⁹⁷	0,000 ⁹⁷
90	0,503	0,968	- 0,015
100	0,487	0,960	- 0,028
120	0,451	0,950	- 0,045
140	0,416	0,927	- 0,055

Tabelle 4: Phasenzusammensetzung bei 7 MPa und
angepaßte Wechselwirkungsparameter k_{ij}

Der angepaßte Parameter k_{ij} weist eine Temperaturabhängigkeit auf. Eine solche Abhängigkeit der k_{ij} -Werte wird oft beschrieben.^{98, 99} Für die Anwendbarkeit der Peng-Robinson-Gleichung müssen die k_{ij} -Werte einen stetigen Verlauf mit der

Temperatur aufweisen und, wie schon zuvor erwähnt (Kapitel 4.3.1), klein gegenüber 1 sein. Tabelle 4 und Abbildung 20 zeigen, daß die Parameter diese zuvor genannten Bedingungen erfüllen und die Peng-Robinson-Gleichung damit anwendbar ist.

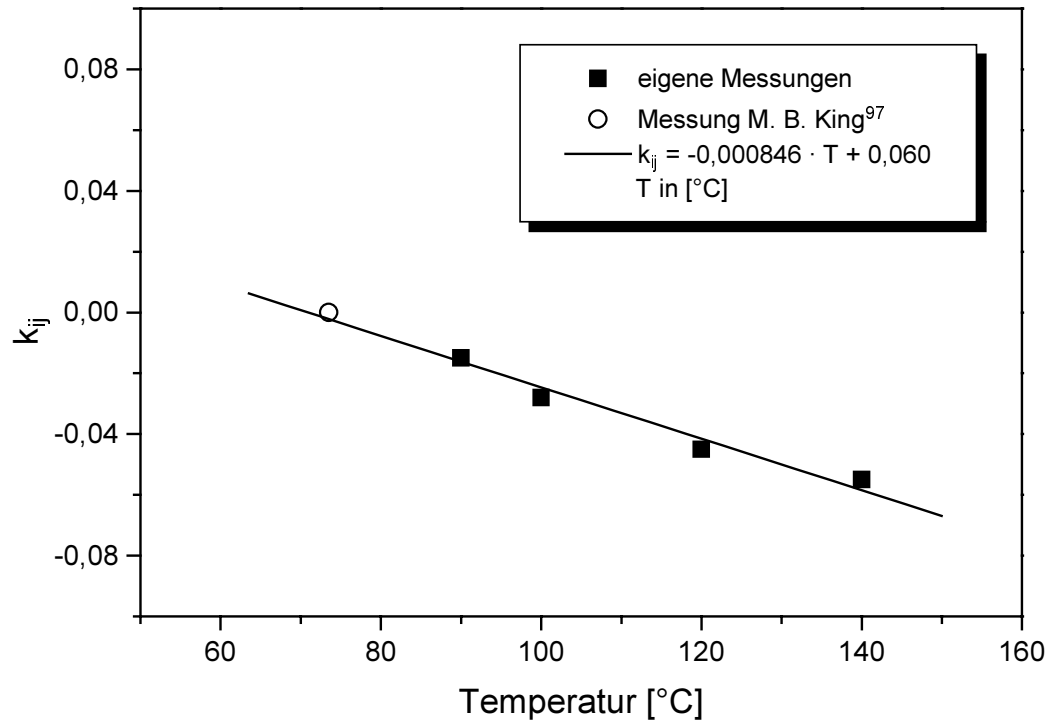


Abbildung 20: Anpassung des Parameters k_{ij} bei 7 MPa

Nach der in Abbildung 20 gezeigten Auftragung ergibt sich die in Gleichung 13 beschriebene lineare Abhängigkeit.

$$k_{ij} = -0,000846 \cdot T + 0,060 \quad \text{mit } T \text{ in } [^{\circ}\text{C}] \quad \text{Gleichung 13}$$

Abbildung 21 zeigt die Phasenzusammensetzung des Systems Ethen/Toluol bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Meßwerte können mit der angepaßte Peng-Robinson-Gleichung unter Verwendung der k_{ij} -Werte aus Gleichung 13 beschrieben werden.

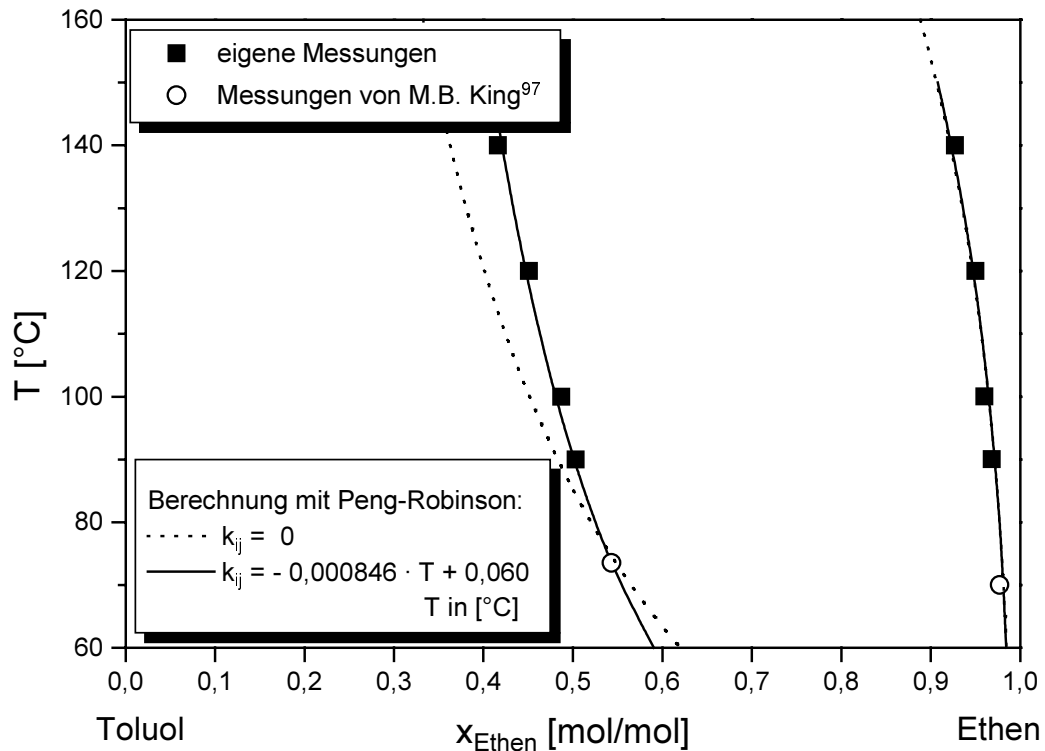


Abbildung 21: Phasenzusammensetzung bei Variation der Temperatur bei 7 MPa

4.4 Berechnung der Konzentrationen

Ziel der Messungen und Berechnungen der Phasengleichgewichte war es auch die Konzentrationen in der Flüssigphase zu bestimmen. Die Ethenkonzentration kann direkt aus den Phasenzusammensetzungen berechnet werden. Die Ermittlung der Katalysatorkonzentration erfolgt über das Flüssigphasenvolumen.

4.4.1 Ethenkonzentration

Die Ethenkonzentration [Ethen] kann aus der Zusammensetzung der Flüssigphasen und dem molaren Volumen der Flüssigphasen V_m^{fl} berechnet werden, wobei V_m^{fl} direkt aus der Peng-Robinson-Gleichung erhalten wird.

$$[\text{Ethen}] = \frac{x_{\text{Ethen}}}{V_m^{\text{fl}}} \quad \text{Gleichung 14}$$

[Ethen] : Ethenkonzentration in der Flüssigphase

[mol/l_{Flüssigphase}]

x_{Ethen} : Molenbruch des Ethens in der Flüssigphase

[mol/mol]

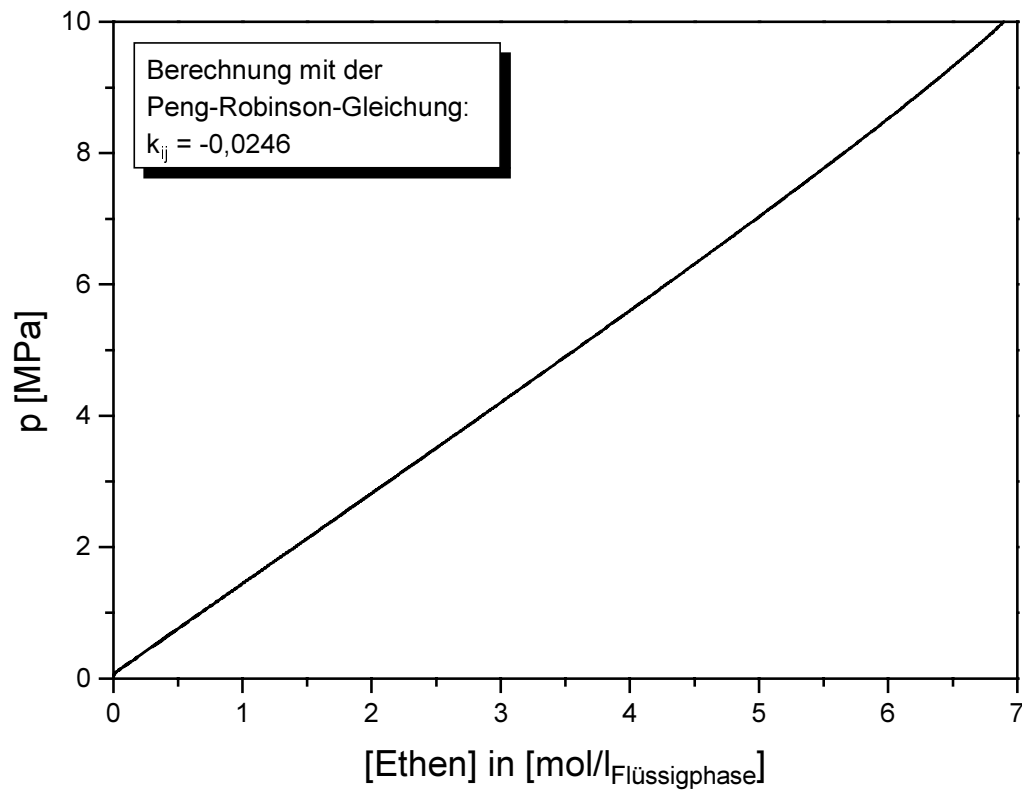


Abbildung 22: Löslichkeit von Ethen in Toluol bei 100 °C in Abhängigkeit vom Druck

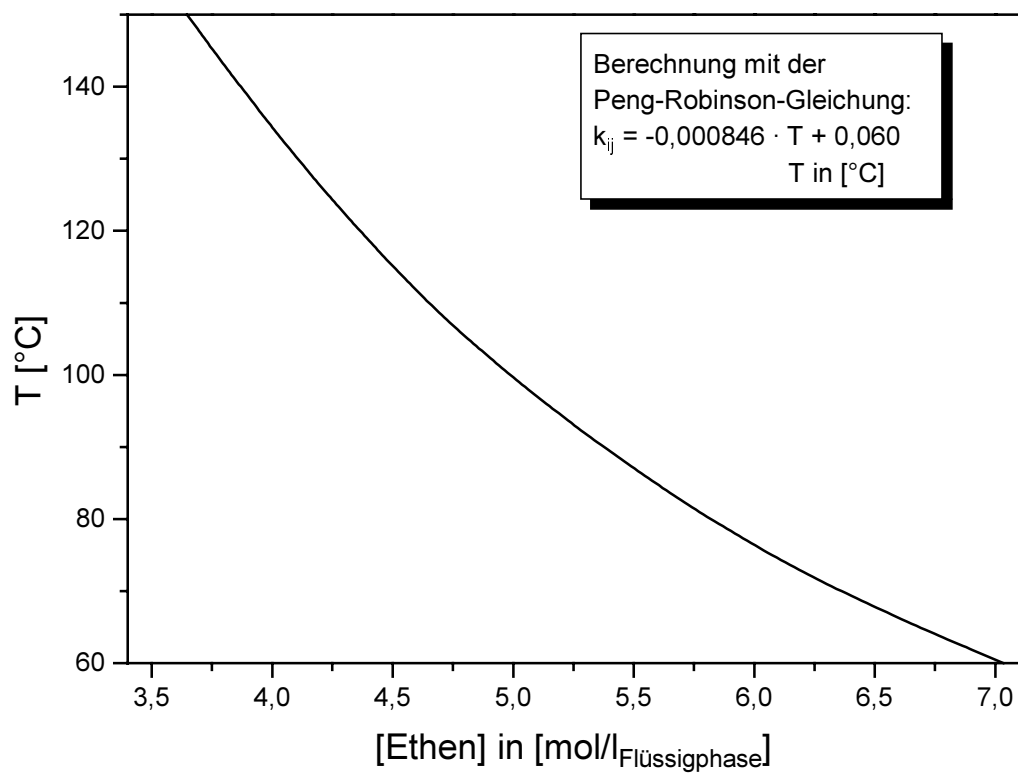


Abbildung 23: Löslichkeit von Ethen in Toluol bei 7 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur

4.4.2 Flüssigphasenvolumen

Bei geringen Temperaturen und Drücken wird das Volumen der Flüssigphase durch das gelöste Gas nicht beeinflusst. Dies trifft bei höheren Drücken und Temperaturen nicht mehr zu. Zum einen sind die Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit und der Flüssigkeit in der Gasphase nicht mehr zu vernachlässigen, zum anderen unterscheiden sich auch die Dichten der beiden Phasen gravierend von den Dichten unter Standardbedingungen.

Um reproduzierbare Bedingungen bei der Polymerisation zu gewährleisten, muß das Flüssigphasenvolumen konstant gehalten werden. Dies wurde durch Variation des Volumens der zu dosierenden Flüssigkeit Toluol erreicht. Das zu dosierende Toluolvolumen wurde mit Gleichung 15 berechnet (Herleitung der Formel siehe Anhang I).

$$V^{\text{Toluol}} = \frac{V_m^{\text{Toluol}} \cdot y_{\text{Toluol}}}{V_m^g} \left[V^{\text{ges}} - V^{\text{fl}} \left(1 - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Toluol}}}{V_m^{\text{fl}} \cdot y_{\text{Toluol}}} \right) \right] \quad \text{Gleichung 15}$$

V^{Toluol}	: Volumen des zu dosierenden Toluols	[l]
V^{ges}	: Gesamtes Reaktorvolumen	[l]
V^{fl}	: Volumen der Flüssigphase	[l]
V_m^{Toluol}	: Molares Volumen des Toluols unter Füllbedingungen	[l/mol]
V_m^g	: Molares Volumen der Gasphase	[l/mol]
V_m^{fl}	: Molares Volumen der Flüssigphase	[l/mol]
x_{Toluol}	: Molenbruch des Toluols in der Flüssigphase	
y_{Toluol}	: Molenbruch des Toluols in der Gasphase	

Bei Vorgabe des Flüssigphasenvolumens V^{fl} (275 ml), des Reaktorvolumens V^{ges} (542 ml) und des molaren Volumens von Toluol V_m^{Toluol} (bei Füllbedingungen, 20 °C, 0,1 MPa) von 0,1064 l/mol konnte das gesuchte Volumen V^{Toluol} berechnet werden (alle weiteren Größen sind über die Peng-Robinson-Gleichung zugänglich).

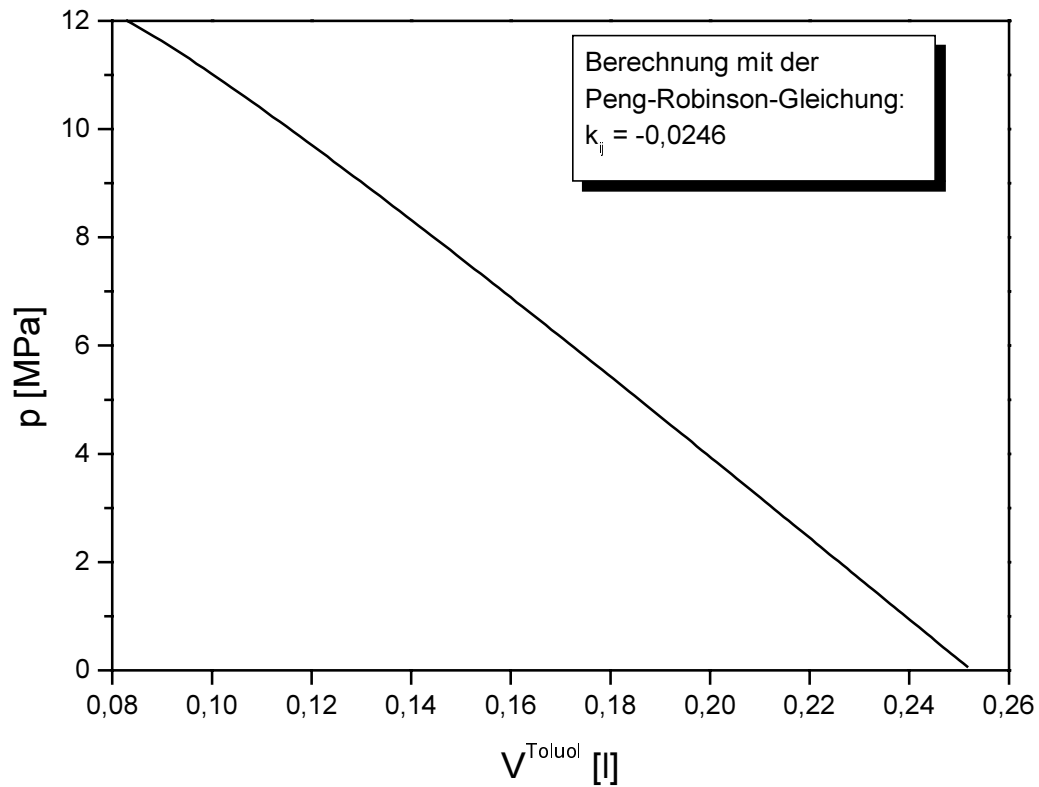


Abbildung 24: Volumen des zu dosierenden Toluols bei 100 °C um ein Flüssigphasenvolumen von 0,275 l zu erhalten

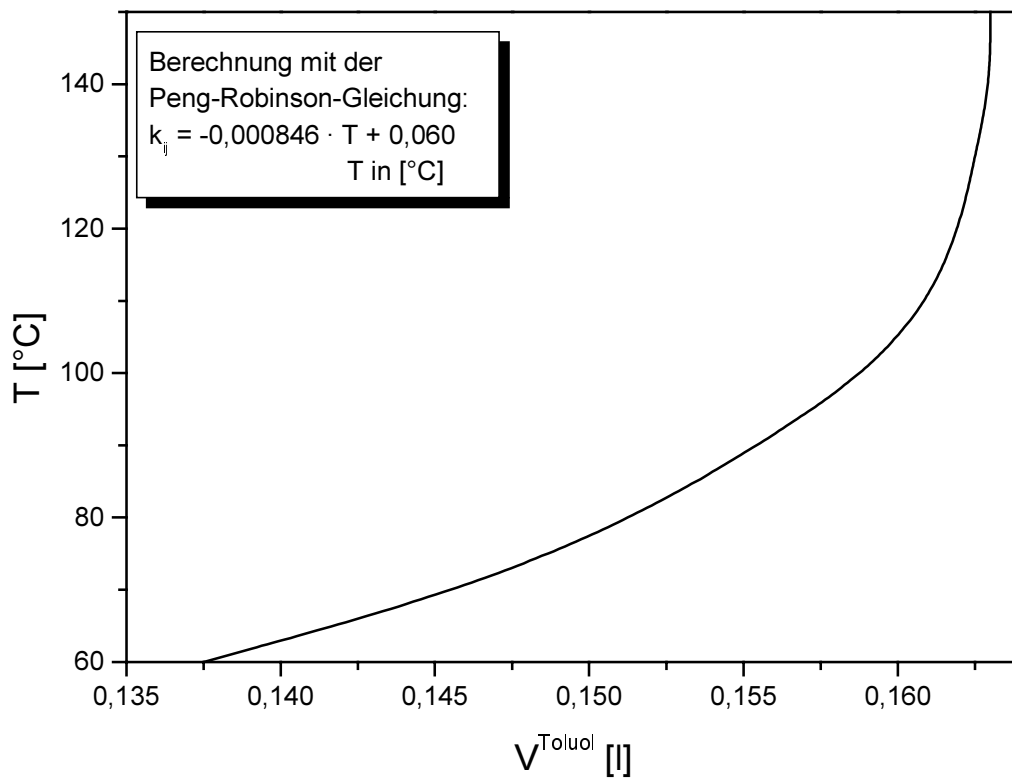


Abbildung 25: Volumen des zu dosierenden Toluols bei 7 MPa um ein Flüssigphasenvolumen von 0,275 l zu erhalten

4.5 Löslichkeit von Polyethylen in einem Gemisch von Toluol und Ethen

Für die kinetische Auswertung der Polymerisationen ist es sehr wichtig zu wissen, ob das Polymer gelöst vorliegt oder ob das Polymer in Form heterogener Partikel ausfällt (Suspensionspolymerisation). Aufgrund der äußerst komplexen Vorgänge von heterogenen Reaktionen existieren kinetische Beschreibungen der Polymerisationen vorwiegend für deren homogenen Bereich. Polymerisationen verlaufen bei niedrigen Temperaturen nur wenige Sekunden homogen. Bei höheren Temperaturen ist es demgegenüber möglich, die gesamte Polymerisation in homogener Phase durchzuführen (Lösungspolymerisation), so daß der gesamte Polymerisationsverlauf kinetisch ausgewertet werden kann. Aus diesem Grund wurden die im folgenden beschriebenen Versuche unter homogenen Bedingungen als Lösungspolymerisationen durchgeführt. Hierzu mußte die Löslichkeit des Polymers in dem ausgewählten Lösungsmittel bekannt sein.

Aus Untersuchungen von Rytter und Wold ist zu schließen, daß bei Polymerisationen in Toluol mit einem Ausfallen des Polymers im Bereich zwischen 80 und 90 °C zu rechnen ist.^{100, 101} Es ist aber zu berücksichtigen, daß sich die Polymerkonzentration während der Polymerisation ändert und daß erst bei Erreichen einer Sättigungskonzentration eine Fällung des Polymers auftreten kann.¹⁰² Außerdem ist bei den Polymerisationen der vorliegenden Arbeit das Lösungsmittel keineswegs hauptsächlich Toluol. Wie zuvor beschrieben handelt es sich vielmehr um eine Mischung von bis zu 50 mol% Ethen in Toluol.

Aus diesem Grund wurden eigene Untersuchungen durchgeführt, wobei die Meßbedingungen so gewählt wurden, daß die Zusammensetzung einer typischen Polymerisation bei 100 – 140 °C entsprach. Als Polymerprobe wurde ein zuvor mit dem Metallocen $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ erzeugtes hochmolekulares Polymer gewählt. Nach Homogenisieren der Mischung bei 200 °C im Autoklaven (Kapitel 4.2) wurde durch Abkühlen und Beobachten durch das Saphirfenster der Trübungspunkt* bestimmt. Dieser lag mit 83 °C genau im erwarteten Bereich.

* Trübungspunkt ist der Punkt an dem sich eine zweite Phase zu bilden beginnt (Ausfallen des Polymers)

Eine obere Mischungslücke, wie sie von Horacek für einige LDPE/Kohlenwasserstoffsysteme beobachtet wurde, konnte im untersuchten Temperaturbereich bis 200 °C nicht gefunden werden.¹⁰²

Druck	7 MPa
Polymer	HDPE $M_n = 240.000 \text{ g/mol}$
Polymer	5 gew%*
Toluol	65 gew%*
Ethen	30 gew%*
Trübungspunkt	83 °C

Tabelle 5: Meßbedingungen der Phasengleichgewichtsmessung
in einem System aus HDPE/Ethen/Toluol

* bezüglich des Autoklaveninhalts

5. Aufbau der Polymerisationsapparatur

In Abbildung 26 ist ein Fließschema der Polymerisationsapparatur dargestellt. Herzstück der Apparatur ist ein semikontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor mit einem Reaktorvolumen von 542 ml. Ausgelegt ist der Reaktor für Temperaturen bis zu 200 °C und Drücke bis 10 MPa. Ein Heiz- bzw. Kühlmantel ermöglicht die Thermostatisierung des Reaktors. Gesichert ist der Reaktor mit einer Berstscheibe. Zur Überwachung der Polymerisation und Auswertung der Polymerisationsverläufe dient ein selbstentwickeltes Programm (Flußdiagramm Anhang II).

Anschlüsse von Argon und Vakuum ermöglichen es den Reaktor vor Beginn der Polymerisation im Vakuum auszuheizen und mit dem Schutzgas Argon zu befüllen. Anschließend können über das Einlaßventil die Spül- und die Reaktionslösungen in den Reaktor eingefüllt werden. Ein Ablaßventil, das am Boden des Reaktionsgefäßes angebracht ist, ermöglicht den Auslaß von Spül- und Reaktionslösungen.

Im Reaktor sorgt ein Rührer für die nötige Durchmischung. Dieser wird über eine Magnetkupplung von einem drehzahlgesteuerten Motor angetrieben. Ein NiCr/Ni-Thermoelement, das in die Reaktionslösung hineinragt und ein Druckaufnehmer ermöglichen es die Polymerisation mittels eines Computers *online* zu überwachen. Ein Thermo- bzw. Kryostat temperiert das Silikonöl, welches den Heiz- bzw. Kühlmantel durchspült und gewährleistet eine Temperaturkonstanz von ± 1 °C während der Polymerisation.

Die Katalysatorkomponente wird in einem Katalysatorvorratsgefäß vorgelegt. Mittels Argonüberdruck ist es möglich die Katalysatorkomponente zum Reaktionsstart in den Reaktor zu injizieren.

Das zur Polymerisation verwendete Ethen wird Stahlflaschen entnommen. Nachdem es eine Gasreinigungsanlage, bestehend aus Molekularsieb und einem kupferhaltigen Katalysator, passiert hat, wird es in einem Kompressor auf maximal 35 MPa komprimiert. Über Hochdruckleitungen gelangt es in das Vorratsgefäß, das mit einer Berstscheibe gesichert ist. Eine Druckmindereinheit, bestehend aus einem mechanischen und einem elektronischen Druckminderer, ermöglicht es im Reaktor den gewünschten Ethendruck einzustellen.

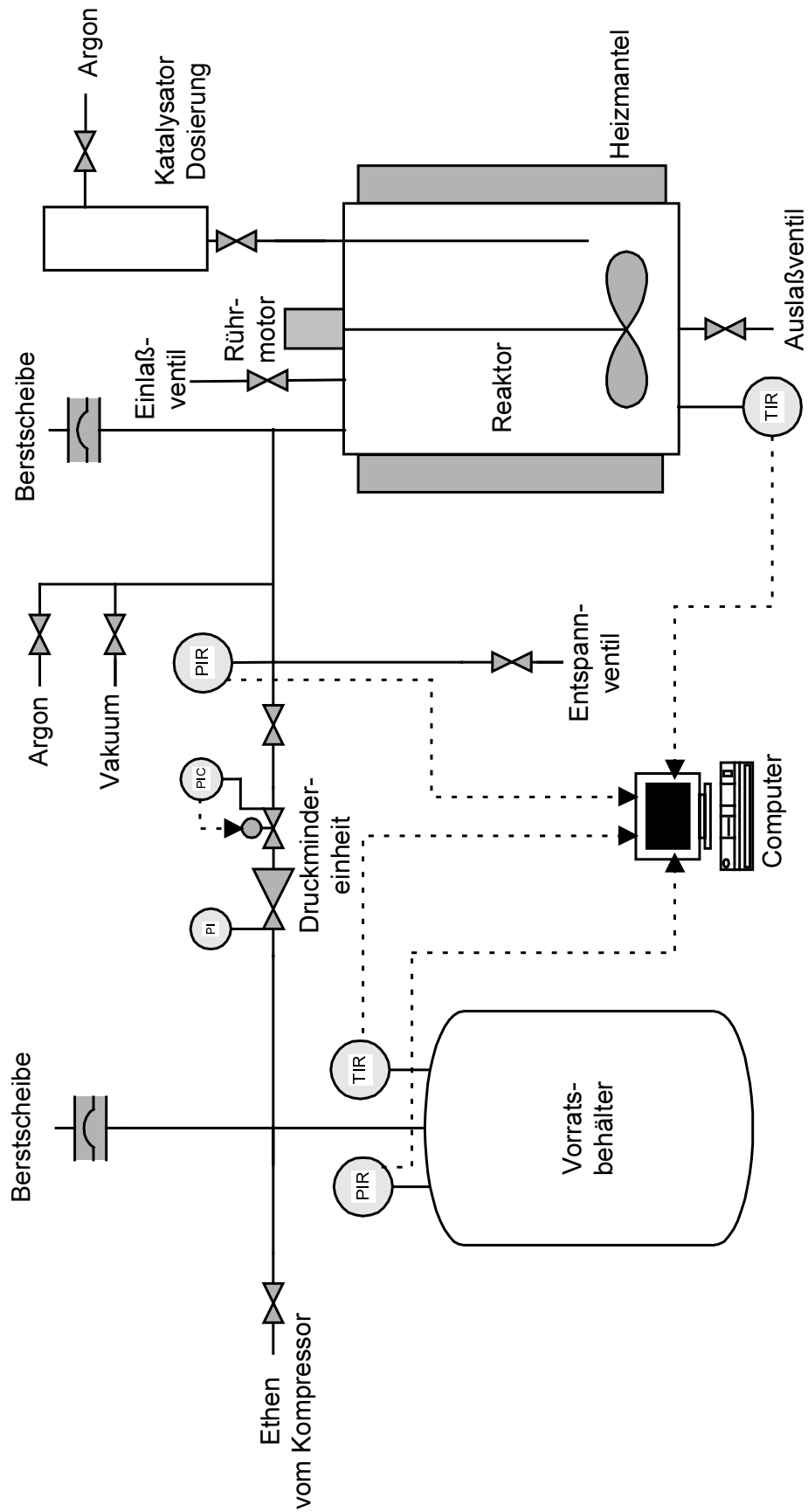


Abbildung 26: Polymerisationsapparatur

Über die erwähnte Druckmindereinheit wird während der Polymerisation der Druck im Reaktor konstant gehalten ($\pm 0,05$ MPa). Das nachgelieferte Ethen wird dem Vorratsgefäß entnommen, was zu einer Druckabnahme im Vorratsgefäß führt.

Die Verwendung von Massendurchfluß-Meßgeräten, die üblicherweise bei der Verfolgung von Massenströmen Anwendung finden, ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen für das Monomer Ethen nicht möglich. Die Messung erfolgt bei diesen Meßgeräten üblicherweise unter Verwendung der Wärmekapazität des Mediums. Diese sollte im Meßbereich weitestgehend unabhängig von der Mediumtemperatur sein, da sonst die Meßwerte verfälscht werden. Da die Reaktionsdrücke aber im Bereich des kritischen Druckes des Ethens liegen und die Wärmekapazität dort eine starke Abhängigkeit von Druck und Temperatur aufweist, ist eine solche Meßmethode ungeeignet für die Verfolgung des Ethenflusses.¹⁰³

Aus diesem Grund erfolgt die Messung des Ethenstroms bzw. der Polymerisationsgeschwindigkeit in dieser Arbeit über die Änderung der Ethenmenge im Vorratsgefäß (Volumen = 320 ml). Hierzu ist das Vorratsgefäß mit einem Druckaufnehmer und einem NiCr/Ni-Thermoelement ausgestattet, die beide mit dem Computer verbunden sind. Aus den Druck- und Temperaturwerten im Vorratsgefäß kann die Dichteänderung im Vorratsgefäß unter Verwendung einer empirischen Zustandsgleichung (Anhang III) ermittelt werden.¹⁰⁴ Durch Messung der Dichteänderung im Vorratsgefäß mit der Zeit kann der zeitliche Verlauf des Massen- bzw. Molenstroms berechnet werden

Die Berechnung und Auswertung der Meßergebnisse erfolgt mit einem selbstentwickelten Turbo Pascal Programm, dessen Verlauf in einem Flußdiagramm (Anhang II) wiedergegeben ist.

6. Polymerisationsbedingungen

Mit den folgenden Experimenten wurden die Polymerisationsbedingungen optimiert, so daß eine möglichst hohe Produktivität, Sicherheit, Reproduzierbarkeit und kinetische Auswertbarkeit erzielt werden konnte.

Vor Durchführung dieser Optimierungen wurden einige Parameter festgelegt:

Flüssigphasenvolumen: Das Flüssigphasenvolumen wurde mit 275 ml auf etwa die Hälfte des Reaktorvolumens vorgegeben (Kapitel 4.4.2).

Reaktionszeit: Eine mögliche Deaktivierung der polymerisationsaktiven Systeme sollte anhand des Ethenflusses überprüft werden. Dafür waren längere Polymerisationszeiten günstig. Eine konstante Erfassung des Ethenflusses war aus meßtechnischen Gründen nur bei Flüssen von mindestens $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{Ethen}}/(\text{l} \cdot \text{s})$ gewährleistet. Da mit zunehmendem Polymergehalt in der Lösung die Viskosität in der Flüssigphase zunimmt und damit die Diffusion des Ethens verlangsamt wird, sollte die Polymerisation nur bei geringen Polymerkonzentrationen durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen wurde eine Polymerisationszeit von 15 Minuten gewählt.

Reaktionstemperatur: Die Polymerisation sollte im homogenen Flüssigphasengebiet durchgeführt werden. Aufgrund der Löslichkeit des Polymers (Kapitel 4.5) ergab sich eine minimale Reaktionstemperatur von 83 °C. Mit der vorhandenen Polymerisationsapparatur ist eine maximale Betriebstemperatur von 200 °C möglich. In den ersten Versuchen wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt.

Reaktionsdruck: Für die Polymerisationsapparatur ist ein maximaler Druck von 10 MPa zulässig. Nach Einplanung von Sicherheitsreserven wurde zunächst ein Druck von 7 MPa vorgegeben.

6.1 Katalysatorsystem

Da bekannt ist, daß bei der Polymerisation von Ethen die Aktivität in der Reihe $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+\text{A}^- > [\text{CpZrR}_2]^+\text{A}^- > [\text{ZrR}_3]^+\text{A}^-$ abfällt, sollten Sandwichkomplexe für die Polymerisation verwendet werden.^{78, 105}

Aufgrund der hohen Kosten des Methylaluminoxans (MAO) wurde die Aktivierung des Katalysatorsystems *MAO-frei* durchgeführt. Die Erzeugung *MAO-freier* Katalysatorsysteme erfolgt oftmals aus den Metallocendialkylen (Kapitel 2.2.2). Da Metallocendialkyle äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind, wurde die polymerisationsaktive Spezies in dieser Arbeit durch *in-situ*-Aktivierung der Metallocenhalide erzeugt.^{106, 107, 108} Die Lösung eines Metallocenhalids wurde hierbei zunächst mit Aluminiumalkylen und anschließend mit einem Protolysereagenz umgesetzt. Solche Systeme werden auch als *ternäre* Katalysatorsysteme bezeichnet.¹⁰⁹

Der Einsatz von Aluminiumalkylen ist unter mehreren Gesichtspunkten zu betrachten. Zum ersten führt die Zugabe der Aluminiumalkyle zu einer Alkylierung der Metallocenhalide, die dann mit dem Protolysereagenz weiter zur aktiven Spezies reagieren (Abbildung 27). Zum zweiten sollen die Aluminiumalkyle eine schnelle Deaktivierung der aktiven Spezies verhindern.^{43, 44, 110} Dies erfolgt einerseits durch Stabilisierung der kationischen Metallocenkomplexe, die vermutlich auf der Bildung von Addukten mit den Metallocenkationen beruht.¹¹¹ Andererseits wirkt das Aluminiumalkyl als *scavenger*, der Verunreinigungen abfängt und so Nebenreaktionen mit den Metallocenkationen verhindert.^{112, 113}

Als Aluminiumalkyl wurde Triisobutylaluminium (TiBA) gewählt. Es ist preisgünstig und leicht handhabbar. Aus diesen Gründen wurde es in letzter Zeit auch häufig in Polymerisationen eingesetzt.^{114, 115, 116, 117, 118, 119} Trimethylaluminium (TMA), das für die Alkylierung der Metallocenhalide mit dem Cokatalysator MAO verantwortlich gemacht wird,³⁶ ist äußerst reaktiv, technisch schwierig zu handhaben und etwa fünf mal teurer als TiBA. Von Triethylaluminium (TEA) ist bekannt, daß es mit Metallocenen eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen bildet.¹²⁰ Es ist außerdem ein schlechteres Alkylierungsmittel als TiBA¹²¹ und führt in *ternären* Katalysatorsystemen zu geringeren Aktivitäten.¹²²

Eine *in-situ*-Aktivierung der Metallocenhalide erfolgt üblicherweise im Reaktor in Gegenwart von Olefinen.^{114, 115} Diese Vorgehensweise beinhaltet aber die Schwierigkeit, daß die Anfangsphase der Polymerisation durch die Bildungsreaktionen der aktiven Spezies bestimmt ist. Aus diesem Grund erfolgte die Erzeugung der polymerisationsaktiven Spezies in der vorliegenden Arbeit außerhalb des Reaktors. Solche *Präaktivierungen* werden sowohl für *MAO-haltige*^{123, 124, 125} als auch für *MAO-freie* Katalysatorsysteme beschrieben.¹²⁶

Da die *ternären* Katalysatorsysteme sehr komplex sind, konnten bisher nicht alle Zwischenstufen, die zur Bildung der polymerisationsaktiven Spezies führen, isoliert werden. Als erster Reaktionsschritt ist die Monoalkylierung der Metallocendichloride belegt.^{127, 128} Als weiterer Reaktionsschritt wird eine Dialkylierung vorgeschlagen, die bisher nicht nachgewiesen werden konnte.^{129, 130} Metallocenalkyle gehen insbesondere mit Isobutylliganden leicht Eliminierungsreaktionen ein, die zu Metallocenhydriden führen.¹³¹ Auch verbrückte Strukturen mit Aluminiumalkylen werden beobachtet.^{132, 133} Aus dem oder den Produkten dieser Reaktion können durch Protolyse Metallocenkationen gebildet werden. Diese Metallocenkationen sind allgemein als die polymerisationsaktiven Spezies akzeptiert, so daß die Aktivierung mit der folgenden Reaktion beschrieben werden kann:¹¹⁹

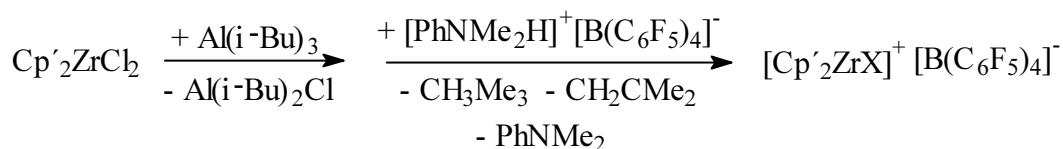


Abbildung 27 : Bildung der polymerisationsaktiven Spezies¹¹⁹

Cp' = η^5 -gebundener Ligand; X = i-Bu, Cl, H oder Aluminiumalkyl

NMR-Untersuchungen hochkonzentrierter, polymerisationsaktiver Lösungen zeigen, daß heterodi- oder polynucleare Komplexkationen gebildet werden. Die Aufklärung dieser Strukturen erfolgt in einer anderen Arbeit.¹³⁴

6.2 Rührgeschwindigkeit

Für die kinetische Auswertung der Experimente war es wichtig, daß die Polymerisationen nicht durch die Diffusion kontrolliert wurden. Wird eine Polymerisation bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten durchgeführt und ist hierbei eine unterschiedliche Aktivität des Systems zu beobachten, so liegt eine diffusionskontrollierte Reaktion vor.¹⁴

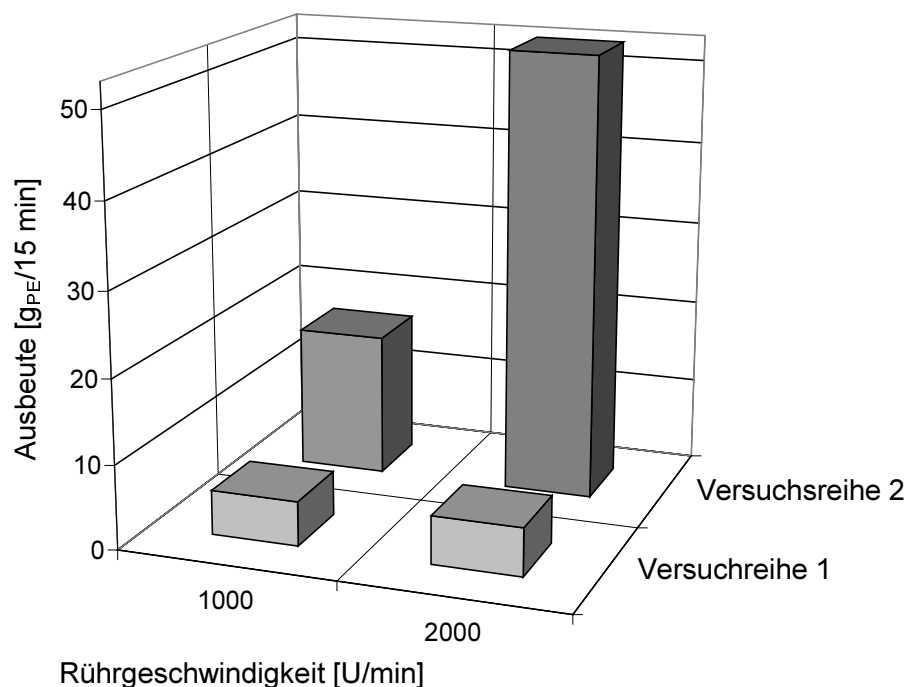
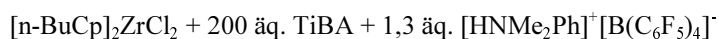


Abbildung 28: Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Polymerisation



Al = 0,75 mmol ; V_n = 275 ml; t_p = 15 min; p = 7 MPa

Versuchsreihe 1: $[\text{Zr}] = 5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; Versuchsreihe 2: $[\text{Zr}] = 11,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Durch Einsatz unterschiedlicher Katalysatorkonzentrationen konnten unterschiedliche Polymerausbeuten erhalten werden. Polymerisationen der Versuchsreihe 1 erbrachten unabhängig von der Rührgeschwindigkeit gleichbleibende Polymermengen (Abbildung 28). Versuchsreihe 2 weist demgegenüber stark unterschiedliche Ausbeuten auf, so daß hier von einer diffusionskontrollierten Reaktion auszugehen ist.

In den folgenden Versuchen wurden die Katalysatorkonzentrationen so gewählt, daß maximal die Polymerisationsgeschwindigkeiten der Versuchsreihe 1 erreicht wurden.

6.3 Metallocenkonzentration

Die Wahl der optimalen Metallocenkonzentration stellte bei der Festlegung der Polymerisationsbedingungen den wichtigsten und gleichzeitig den schwierigsten Teil dar. Zum einen mußte die Konzentration so hoch gewählt werden, daß genügend Polymer zur Analyse und zur Bestimmung der Aktivität erhalten wurde (ca. 0,5 g), zum anderen wurde bei zu hoher Konzentration eine nicht mehr abzuführende Wärmemenge frei, die eine isotherme Reaktionsführung unmöglich machte. Ein Festlegen der optimalen Metallocenkonzentration konnte somit nur empirisch erfolgen.

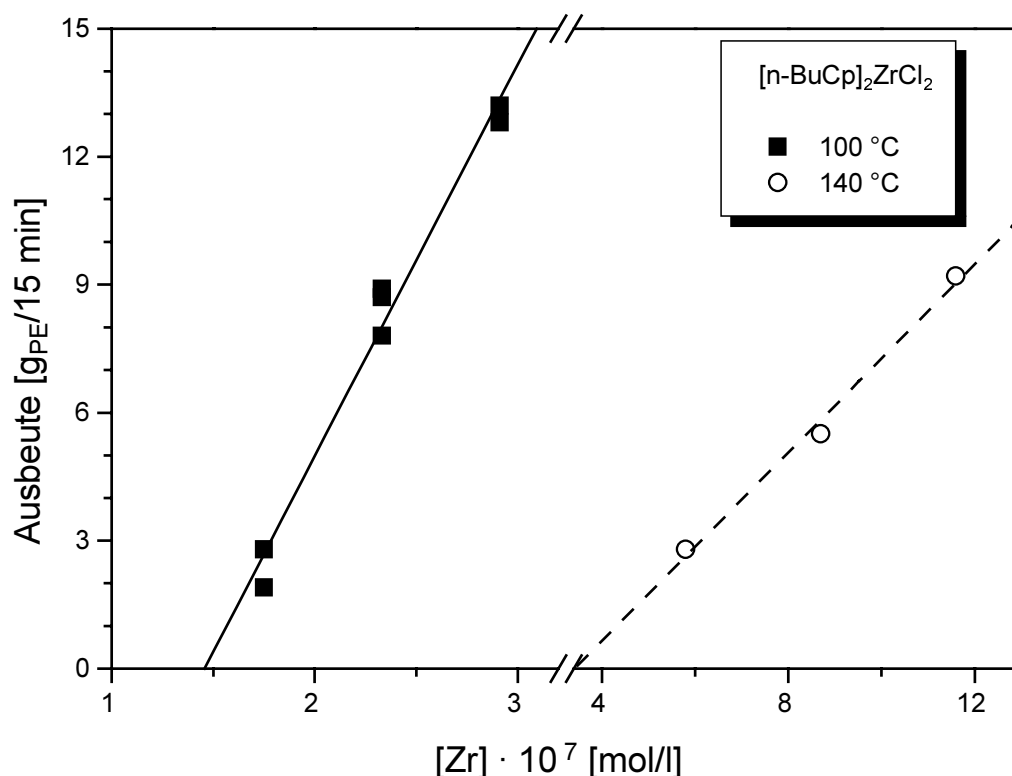
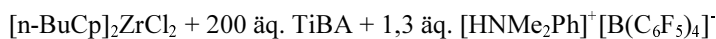


Abbildung 29: Einfluß der Metallocenkonzentration auf die Ausbeute



Al = 1 mmol ; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen bei 100 und 140 °C für das gewählte Polymerisationssystem dargestellt. Es ist zu sehen, daß bei 100 °C mit einer Metallocenkonzentration von $1,6$ bis $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}^*$ polymerisiert

* Alle Konzentrationsangaben beziehen sich, soweit nicht anders erwähnt, auf die Flüssigphase.

werden kann. Für Polymerisationen bei 140 °C werden mindestens 5,5 und maximal $11,6 \cdot 10^{-7}$ mol/l benötigt (dies wird auf Seite 57 näher erläutert). Zwischen der Metallocenkonzentration und der Ausbeute existiert ein linearer Zusammenhang, auf den auf den Seiten 53 bis 57 näher eingegangen wird.

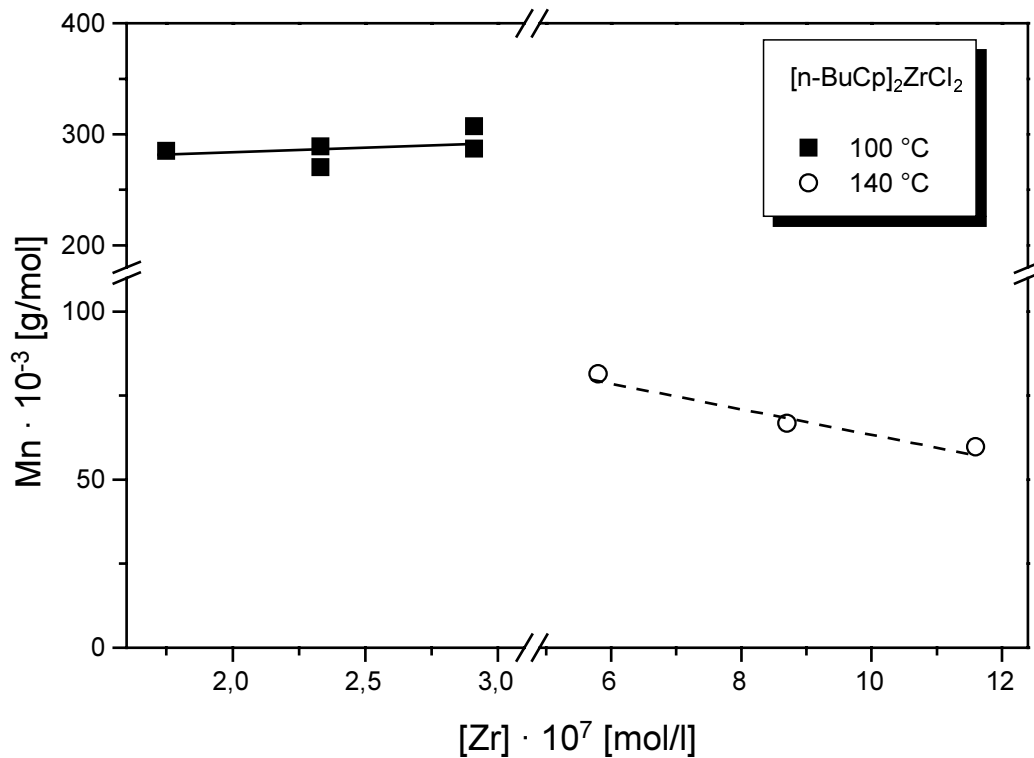


Abbildung 30: Einfluß der Metallocenkonzentration auf das zahlenmittlere Molekulargewicht

$[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2 + 200 \text{ äq. TiBA} + 1,3 \text{ äq. } [\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

Al = 1 mmol ; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_{\text{p}} = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Die Metallocenkonzentration konnte in den Polymerisationen bei 100 °C nur in sehr geringem Maß variiert werden. In Abbildung 30 ist zu sehen, daß diese Variation keinen erkennbaren Einfluß auf die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n der Polymere hat. Bei 140 °C war es möglich die Konzentration über einen größeren Bereich zu variieren. Bei den erhaltenen Polymeren ist eine Abnahme der Molekulargewichte mit zunehmender Konzentration zu beobachten. Eine solche Abnahme wird in der Literatur häufiger beschrieben.^{125, 135, 136, 137}

$$M_n = M_{\text{Ethen}} \frac{v_p}{\sum v_t} \quad \text{Gleichung 16}^{67}$$

M_n	: zahlenmittleres Molekulargewicht	[g/mol]
M_{Ethen}	: Molekulargewicht des Ethens	[g/mol]
v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	[mol _{Ethen} /(l·s)]
v_t	: Geschwindigkeiten der einzelnen Kettenabbruchreaktionen	[mol _{Ethen} /(l·s)]

Gleichung 16 beschreibt den Zusammenhang zwischen zahlenmittlerem Molekulargewicht, der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Summe der Geschwindigkeiten der Kettenabbruchsreaktionen. Eine Änderung des zahlenmittleren Molekulargewichts mit der Zirkonkonzentration* bedeutet somit, daß die Zirkonzentration unterschiedliche Auswirkungen auf die Geschwindigkeiten der Polymerisation und der Kettenabbruchreaktionen hat.

In Kenntnis, daß die Polymerisation bezüglich des Metallocens erster Ordnung ist (Seite 57) stellt ein bimolekularer Abbruchsritt eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten dar.^{125, 135}

Als weitere Erklärung wird auch der Verdünnungseffekt genannt. Die Verdünnung bewirkt, daß dissoziierte Ionenpaare gegenüber assoziierten Vorstufen begünstigt sind und somit die Geschwindigkeit des Kettenwachstums gegenüber dem Kettenabbruch angehoben wird.³³

Hamielec, der dieses Verhalten bei kontinuierlichen Polymerisationen beobachtete und die Polymerisationen bei konstantem Ethen-Feed durchführte, begründet die Abnahme des Molekulargewichts mit dem Verarmen der Lösung an Monomer. Somit wäre letztendlich die veränderte Monomerkonzentration im Reaktor für dieses Verhalten verantwortlich.¹³⁶

Die Werte für die Polydispersität liegen bei 100 °C zwischen 1,8 und 2,1, bei 140 °C zwischen 2,8 und 3,0. Es ist keine Abhängigkeit von der Metallocenkonzentration zu erkennen.

* Gleichbedeutend mit der Metallocenkonzentration

Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich des Metallocens wird die Polymerisationsgeschwindigkeit* bei unterschiedlichen Metallocenkonzentrationen benötigt. Da eine Deaktivierung des polymerisationsaktiven Systems zu beobachten war, änderte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit. Üblicherweise wird in solchen Fällen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zur Bestimmung der Ordnung verwendet.^{138, 139} Auch hier wurde dieses Verfahren angewendet. Die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation v_{p0} wird ausführlich in Kapitel 6.5.3 beschrieben.

Bei Einbeziehung aller wichtigen Einflußgrößen auf die Polymerisation läßt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$v_p = k_p \cdot [C^*]^x \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z \quad \text{Gleichung 17}$$

v_p	: Polymerisationsgeschwindigkeit	$[\text{mol}_{\text{Ethen}}/(\text{l} \cdot \text{s})]$
k_p	: Konstante der Polymerisationsgeschwindigkeit	$[(\text{mol/l})^{(1-x-y-z)}/\text{s}]$
$[C^*]$: Konzentration der aktiven Zentren	$[\text{mol/l}]$
Al	: Konzentration des Aluminiumalkyls (TiBA)	$[\text{mol/l}]$
$[Ethen]$: Konzentration des Ethens	$[\text{mol/l}]$
x, y, z	: Reaktionsordnungen	

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von einer Komponente müssen die anderen Komponenten konstant gehalten werden. Bei konstanter Aluminium- und Ethenkonzentration ergibt sich:

$$v_p = k_p' \cdot [C^*]^x \quad \text{Gleichung 18}$$

$$k_p' : k_p \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z \quad [(\text{mol/l})^{(1-x)}/\text{s}]$$

Da die Anzahl der aktiven Zentren schwer zugänglich ist, wird anstelle der Konzentration der aktiven Zentren $[C^*]$ häufig die Zirkonkonzentration verwendet. Hierbei wird aber vorausgesetzt, daß zumindest zu Beginn der Polymerisation, alle Zirkonzentren polymerisationsaktiv sind.^{140, 158}

* In dieser Arbeit werden die gemessenen Bruttoreaktions- bzw. Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten mit Reaktions- bzw. Polymerisationsgeschwindigkeit bezeichnet.

Beachtet man, daß in den Polymerisationsversuchen die Aktivierung des Katalysators außerhalb des Reaktors vorgenommen wird, die *Präaktivierungszeit** 90 Minuten beträgt, das Metallocen in einer sehr geringen Konzentration vorliegt und die aktive Spezies eine hohe Empfindlichkeit aufweist, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß zu Beginn der Polymerisation alle Metallocenmoleküle polymerisationsaktiv sind.

Fink beschreibt, daß die von ihm verwendeten metallocenhaltigen Polymerisationssysteme unterhalb einer Mindestkonzentration an Metallocen inaktiv sind.^{124,}

¹⁴¹ Auch in der vorliegenden Arbeit wurde eine solche Mindestkonzentration gefunden. Diese zumindest benötigte Konzentration an Metallocen wird im Folgenden mit $[\text{Zr}]_{\text{deakt}}$ bezeichnet, da sie den Anteil des Metallocens repräsentiert, der bereits zu Beginn der Polymerisation deaktiviert ist.

T [°C]	$[\text{Zr}]_{\text{deakt}}$ $\cdot 10^7$ [mol/l]
100	1,48
140	3,42

Tabelle 6: Anteil des Metallocens, der bereits zu Beginn der Polymerisation deaktiviert ist

Der Anteil in Tabelle 6 wurde in Abbildung 29 (Seite 50) aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse bestimmt. Die von Fink gefundene Mindestkonzentration für das Katalysatorsystem liegt um den Faktor 1.000 höher als die hier bestimmte Konzentration. Die Absenkung der Mindestkonzentration in der vorliegenden Arbeit ist auf die Verwendung von Aluminiumalkylen zum Abfangen von Verunreinigungen zurückzuführen.

Aus Tabelle 6 ist weiterhin zu erkennen, daß die Konzentration von $[\text{Zr}]_{\text{deakt}}$ temperaturabhängig ist. Käme diese Mindestkonzentration nur aufgrund von Neben-

* Zeitraum zwischen der Erzeugung einer polymerisationsaktiven Lösung und dem Beginn der Polymerisation.

reaktionen bei der Aktivierung und während der *Präaktivierungsphase* zustande, so müßte die Mindestkonzentration unabhängig von der Polymerisationstemperatur sein. Da dies nicht der Fall ist, muß diese Mindestkonzentration auch durch Reaktionen nach der Injektion des Katalysatorsystems in den Reaktor - aber vor Polymerisationsbeginn - bedingt sein.

Die gefundene Mindestkonzentration reduzierte die Konzentration des tatsächlich polymerisationsaktiven Metallocens, so daß der aktive Metallocenanteil (Tabelle 7) bei diesen hochverdünnten Lösungen keineswegs der eingesetzten Metallocenkonzentration entsprach.

$$[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}}^* = [\text{Zr}] - [\text{Zr}]_{\text{deakt}} \quad \text{Gleichung 19}$$

$[\text{Zr}]$: eingesetzte Metallocenkonzentration [mol/l]

$[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}}^*$: Maximalkonzentration der polymerisationsaktiven Spezies [mol/l]

$[\text{Zr}]_{\text{deakt}}$: Konzentration des vor Polymerisationsbeginn deaktivierten Metallocens [mol/l]

T [° C]	$[\text{Zr}] \cdot 10^7$ [mol/l]	$[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}} \cdot 10^7$ [mol/l]	$[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}} / [\text{Zr}]$ [%]
100	1,75	0,27	15
100	2,30	0,82	36
100	2,90	1,42	49
140	5,80	2,38	41
140	8,70	5,28	61
140	11,60	8,18	71

Tabelle 7: Maximaler Anteil an aktiven Zentren in der Lösung

Neben der von Fink postulierten Deaktivierung vor Polymerisationsbeginn wird von Mülhaupt beschrieben, daß die aktiven Zentren C^* während der Polymerisation im Gleichgewicht mit *schlafenden Zentren* I_1 stehen (Abbildung 31). Somit

* Maximalkonzentration, da die reale Konzentration an polymerisationsaktiven Zentren in der Polymerisationslösung durch weitere Einflüsse noch geringer sein kann.

stünde noch ein geringerer Anteil der aus dem Metallocendichlorid erzeugten Kationen als polymerisationsaktive Zentren zur Verfügung. Die Bildungsreaktion von I_1 soll zweiter Ordnung bezüglich der aktiven Zentren sein.^{142, 143} Rytter benutzt zur Beschreibung der Polymerisationskinetik ebenfalls ein Gleichgewicht mit *schlafenden Zentren* I_2 , das erster Ordnung bezüglich der aktiven Spezies ist (Abbildung 31).^{123, 144}



Abbildung 31: Gleichgewichte zwischen *schlafenden* und aktiven Zentren^{142, 123}

Der Anteil *schlafender Zentren* sollte proportional der Anzahl der aktiven Zentren sein und kann deshalb durch einen Faktor K_{aktiv} ($0 < K_{\text{aktiv}} \leq 1$) beschrieben werden. Dieser Faktor beschreibt die Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen *schlafenden* und aktiven Zentren aus Abbildung 31.

$$[C^*] = ([Zr] - [Zr]_{\text{deakt}}) \cdot K_{\text{aktiv}} \quad \text{Gleichung 20}$$

$[C^*]$: Konzentration der polymerisationsaktiven Zentren in der Lösung [mol/l]

K_{aktiv} : Faktor, der den Anteil des polymerisationsaktiven Metallocens beschreibt

Bei Vorgabe dieser Bedingungen läßt sich die Anzahl der aktiven Zentren durch Gleichung 20 beschreiben. Durch Substitution der Anzahl der aktiven Zentren in Gleichung 18 ergibt sich:

$$\begin{aligned} v_p &= k_p' \cdot ([Zr] - [Zr]_{\text{deakt}}) \cdot K_{\text{aktiv}}^x \\ \Rightarrow v_p &= k_p' \cdot K_{\text{aktiv}}^x \cdot [Zr] - [Zr]_{\text{deakt}}^x \\ \Rightarrow v_p &= k_p'' \cdot [Zr] - [Zr]_{\text{deakt}}^x \end{aligned} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$k_p'' = k_p' \cdot K_{\text{aktiv}}^x \quad [(\text{mol/l})^{y+z}/\text{s}]$$

Nach Logarithmieren der Gleichung wird es möglich die Reaktionsordnung bezüglich des Metallocens zu bestimmen (Gleichung 22). Der Faktor K_{aktiv} ist hierbei mit der Konstante k_p'' verknüpft und läßt sich nicht separat ermitteln.

$$\log v_p = \log k_p'' + x \cdot \log ([Zr] - [Zr]_{\text{deakt}}) \quad \text{Gleichung 22}$$

In Abbildung 32 ist aufgrund der Deaktivierungsreaktionen während der Polymerisation die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation (Seite 53) aufgetragen. Es ergibt sich bezüglich des Metallocens eine Reaktionsordnung von nahezu Eins. Reaktionsordnungen von Eins werden für metallocenhaltige Polymerisationssysteme auch oft in der Literatur beschrieben.^{123, 141, 145} Das Auftreten von Reaktionen erster Ordnung bezüglich des Katalysators entspricht dem sogenannten „1. Gesetz der Katalyse“.¹⁴⁶

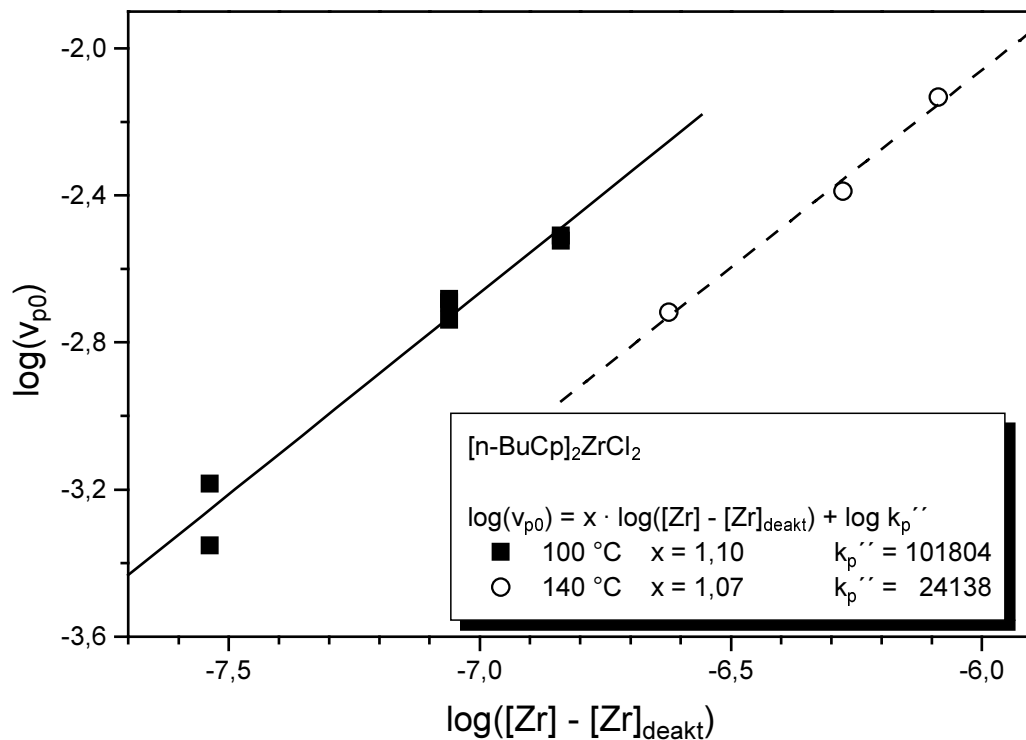
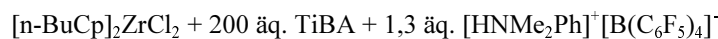


Abbildung 32: Bestimmung der Reaktionsordnung des Metallocens



$p = 7 \text{ MPa}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $V_{\text{n}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$

Aus Abbildung 32 kann neben der Reaktionsordnung noch die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation k_p'' ermittelt werden. Da diese verknüpft ist mit der

Geschwindigkeitskonstanten k_p^* (Gleichung 23), sollte es möglich sein aus der Temperaturabhängigkeit dieser Größe die Aktivierungsenergie der Polymerisation zu ermitteln.

$$k_p'' = k_p \cdot [Al]^y \cdot [Ethen]^z \cdot K_{aktiv}^x \quad \text{Gleichung 23}$$

Nach Normierung von Gleichung 23 auf die Monomerkonzentration wird Gleichung 24 erhalten.

$$\frac{k_p''(T)}{[Ethen(T)]^z} = [Al]^y \cdot k_p(T) \cdot K_{aktiv}^x(T) \quad \text{Gleichung 24}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von k_p müssen die Temperaturabhängigkeiten der Faktoren in Gleichung 24 bekannt sein. Die Konzentration des Ethens bei unterschiedlichen Temperaturen kann mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.4.1 errechnet werden. Der Exponent z wird den Ergebnissen aus Kapitel 6.7.1 entnommen ($z = 2$). Da keine Abhängigkeit der Polymerisation von der Aluminiumalkylkonzentration im Bereich zwischen 1,8 und 2,4 mol/l_{Reaktor} gefunden wurde, wurde $y = 0$ und $[Al]^y = 1$ gesetzt (Kapitel 6.4). Somit verbleibt als unbekannte Größe der Term $k_p(T) \cdot K_{aktiv}^x(T)$.

Dieser Term kann nicht weiter aufgespalten werden, da die Temperaturabhängigkeit von $K_{aktiv}^x(T)$ nicht bekannt ist. Ist dieser Faktor weitestgehend unabhängig von der Temperatur, kann in einer Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie der Polymerisation bestimmt werden (Gleichung 25).

$$\ln \left(\frac{k_p''(T)}{[Ethen(T)]^z} \right) = \ln A'(T) - \frac{EA_p}{R_{univ} \cdot T} \quad \text{Gleichung 25}$$

$A'(T)$	$: A_p \cdot K_{aktiv}^x(T)$	$[(\text{mol/l})^{(y+z)}/\text{s}]$
A_p	$: \text{präexponentieller Faktor der Polymerisation}$	$[(\text{mol/l})^{(y+z)}/\text{s}]$
EA_p	$: \text{Aktivierungsenergie der Polymerisation}$	$[\text{J/mol}]$

* k_p besitzt eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius.

Die bestimmte Aktivierungsenergie entspricht um so eher der tatsächlichen Aktivierungsenergie je temperaturunabhängiger $K_{\text{aktiv}}^x(T)$ ist.

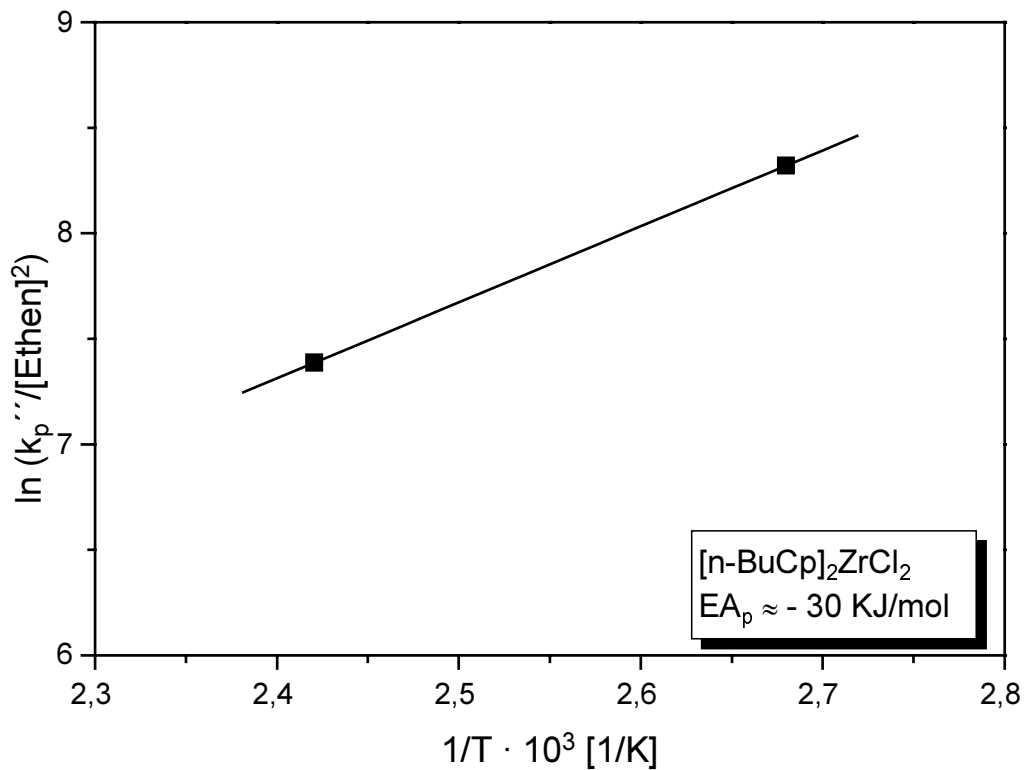
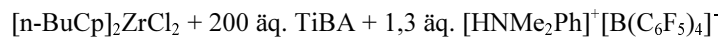


Abbildung 33: Abschätzung der Aktivierungsenergie der Polymerisation



$p = 7 \text{ MPa}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $V_{\text{n}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$

Mit den zwei Werten, die von k_p'' ermittelt wurden, war nur eine Abschätzung der Aktivierungsenergie möglich. In Abbildung 33 wurde aus einer Arrhenius-Auftragung eine negative Aktivierungsenergie erhalten. Negative Aktivierungsenergien werden bei höheren Temperaturen des öfteren beschrieben¹⁴⁷ und auf Deaktivierungen bzw. eine Verringerung der Zahl an polymerisationsaktiven Spezies zurückgeführt.^{136, 148}

Die negative Aktivierungsenergie ist hier darauf zurückzuführen, daß $K_{\text{aktiv}}^x(T)$ temperaturabhängig ist. Da zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_p'' die Anfangsgeschwindigkeiten der Polymerisation (Seite 53) verwendet wurden, sollte k_p'' unabhängig von den Deaktivierungsreaktionen während der Polymerisation sein. Die negative Aktivierungsenergie kann somit auf eine Verringerung

der Zahl polymerisationsaktiver Zentren zwischen Injektion der Katalysatorlösung in den Reaktor und Polymerisationsbeginn zurückgeführt werden. Unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeitskonstante müssen bei 100 °C mindestens 2,5 mal mehr Zentren aktiv sein als bei 140 °C. Bei Einbeziehung des Temperatureinflusses muß dieser Faktor noch wesentlich größer sein.

6.4 Aluminiumalkylkonzentration

Aluminiumalkyle kommen in dieser Arbeit unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten zum Einsatz. Zum ersten wurde TiBA zur Alkylierung der Metallocendichloride verwendet. Dieser Aspekt wurde bereits in Kapitel 6.1 angesprochen und wird in Kapitel 7 weiter ausgeführt werden. Zum zweiten wurde TiBA als sogenannter *scavenger* zum Abfangen von Verunreinigungen eingesetzt. Diese waren trotz Reinigung des Reaktors und der Edukte im Reaktor vorhanden. Durch das Aluminiumalkyl sollten die Verschmutzungen abgefangen werden, da ansonsten Reaktionen mit Metallocenkationen auftreten, welche die Zahl der polymerisationsaktiven Zentren senken.

In Abbildung 34 wird der Effekt des Aluminiumalkyls deutlich. Hierbei wird der Einfluß noch einmal in *Vorspülen* und *scavenger* unterteilt:

Vorspülen: Der Reaktor wurde nach Ausheizen im Vakuum mit 100 ml einer 0,02-molaren Lösung von TiBA in Toluol gespült. Danach wurde die Lösung entfernt und der Reaktor erneut evakuiert.

scavenger : Ein Teil des Aluminiumalkyls wurde zum Abfangen von Verunreinigungen in der Flüssigphase vor Beginn der Polymerisation im Reaktor vorgelegt. Durch starkes Rühren wurden auch die Verunreinigungen aus der Gasphase abgefangen.

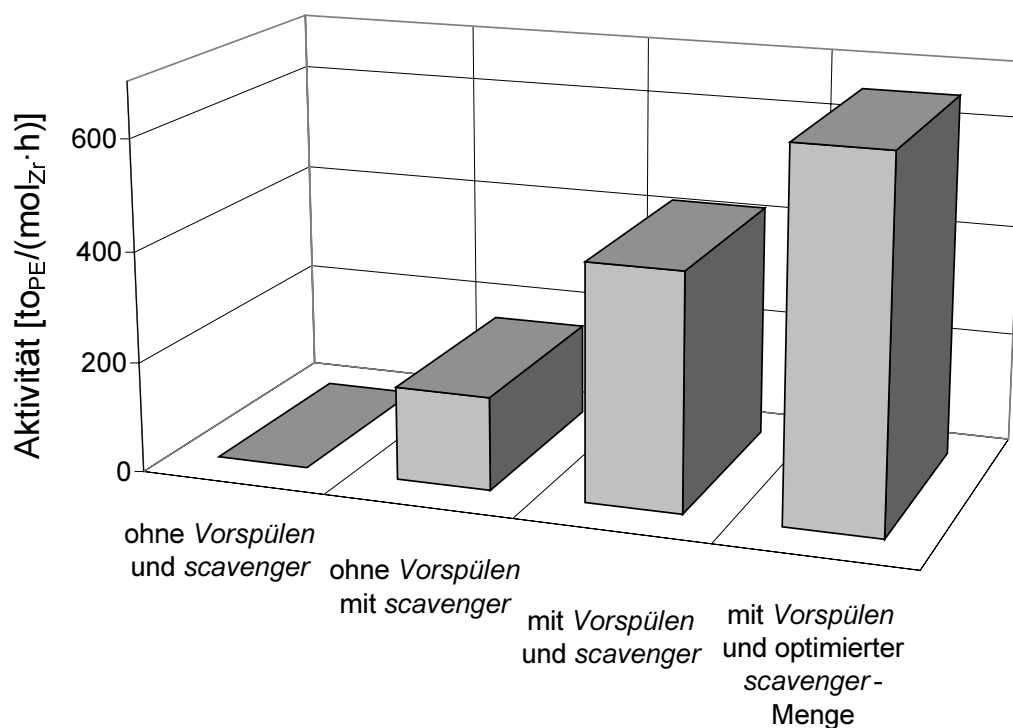
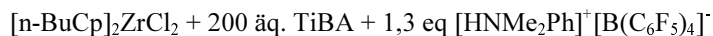


Abbildung 34: Optimierung der Ausbeuten bei der Polymerisation



$p = 7 \text{ MPa}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 0 - 1 \text{ mmol}$

$[\text{Zr}]$: ohne *Vorspülen* $11,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; mit *Vorspülen* $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Zur Wahl der geeigneten Menge an *scavenger* wurden Versuche mit unterschiedlichen Aluminiumalkylkonzentrationen im Reaktor durchgeführt, damit das Aluminiumalkyl alle Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel und dem Monomer abfängt.

Abbildung 35 zeigt, daß ab einem Gehalt von ca. 250 mol-ppm Aluminiumalkyl im Reaktor (bzw. 3,5 mmol/l TiBA in der Flüssigphase; 1 mmol TiBA) eine konstante Aktivität erzielt wird. Soll dies als Konzentration ausgedrückt werden, ist zu beachten, daß der *scavenger* mit dem gesamten Reaktorinhalt im Gleichgewicht steht und somit die Konzentration auf das gesamte Reaktorvolumen bezogen werden muß. Damit ergibt sich eine Konzentration von etwa 1,8 mmol/l_{Reaktor}. Pellecchia und Chien verwendeten einen Anteil zwischen 1 und 2,5 mmol/l im Lösungsmittel, wobei die Polymerisationen bei wesentlich höheren Metallocen-

konzentrationen und wesentlich geringeren Monomerkonzentrationen durchgeführt wurden.^{105, 149, 150}

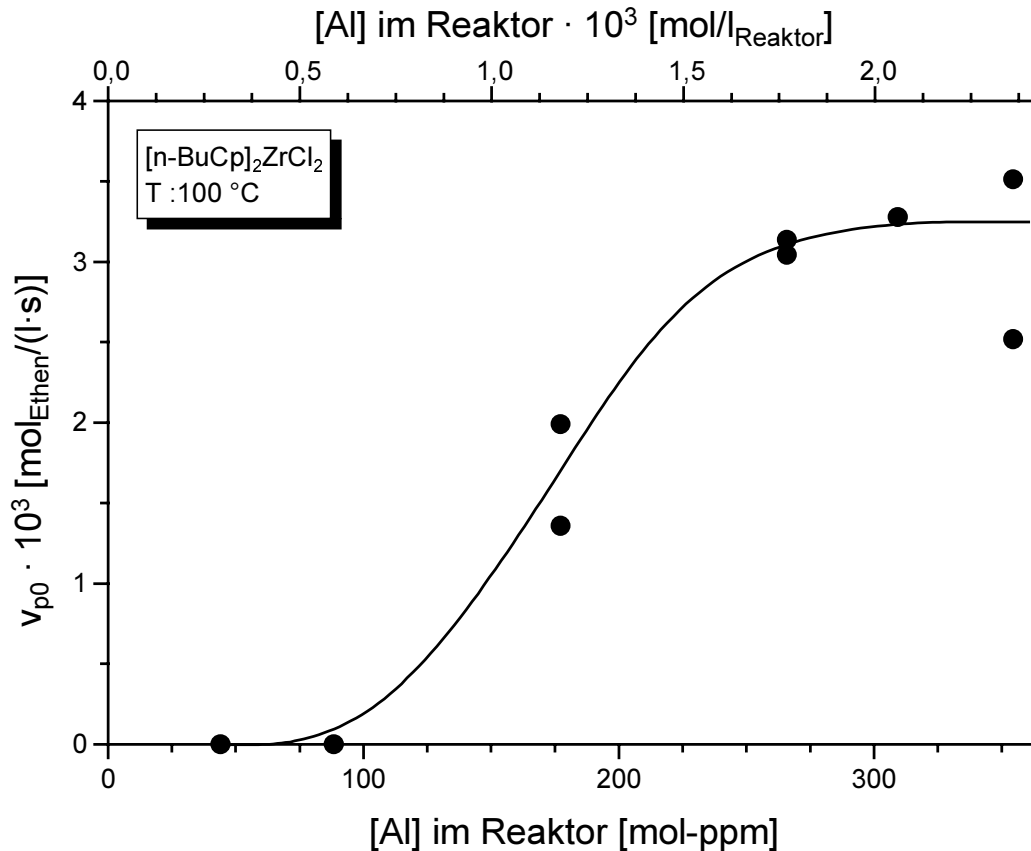
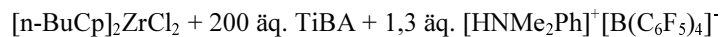


Abbildung 35: Einfluß der TiBA-Konzentration auf die Aktivität



$$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml; } t_p = 15 \text{ min; } [\text{Zr}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l; } p = 7 \text{ MPa}$$

Die Kurve in Abbildung 35 zeigt einen sigmoidalen Verlauf. Sigmoidale Kurvenverläufe wurden bereits für andere ternäre Katalysatorsysteme beschrieben.^{151, 108}

Daß eine Steigerung der TiBA-Konzentration über 1,8 mmol/l_{Reaktor} im Gegensatz zu MAO* keinen Einfluß auf die Aktivität der Polymerisation hat, läßt darauf schließen, daß das Aluminiumalkyl im Reaktor ausschließlich zum Abfangen der Verunreinigungen dient.¹⁵² Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann im Bereich zwischen 1,8 und 2,4 mmol/l_{Reaktor} als unabhängig bezüglich des TiBAs angesehen werden.

* Bei MAO-haltigen Katalysatorsystemen kann ein *Glockenkurven*-Verhalten beobachtet werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt bei hohen MAO-Konzentrationen wieder ab.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß das eingesetzte Aluminiumalkyl im Reaktor nicht vollständig als TiBA vorliegt. Aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen mit Ethen, die über hydridische Zwischenstufen verlaufen, ist vielmehr davon auszugehen, daß sich im Reaktor ein Gemisch unterschiedlicher Aluminiumalkylspezies befindet (Abbildung 36). Aufgrund des hohen Überschusses an Ethen sollte das Gleichgewicht weit auf der Seite des TEAs liegen.¹⁵³

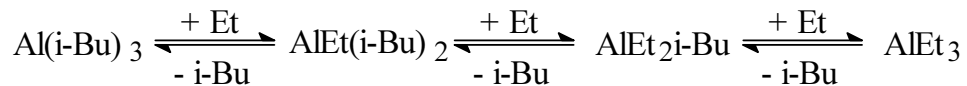


Abbildung 36: Gleichgewicht zwischen TiBA und TEA¹⁵³

Aus Abbildung 37 ist im Gegensatz zu *MAO*-^{154, 155}, *TMA*- oder *TEA*-haltigen^{111, 162} Polymerisationssystemen kein Einfluß des Aluminiumalkyls auf die zahlenmittleren Molekulargewichte der erhaltenen Polymere zu beobachten. Auch die Polydispersität der Polymere (Polydispersität $\approx 1,8$) wird nicht durch den Aluminiumalkylanteil beeinflusst.

Da das Molekulargewicht die Verhältnisse von Polymerisationsgeschwindigkeit zu Kettenabbruchgeschwindigkeit widerspiegelt (Gleichung 16, Seite 52) und die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig vom Aluminiumalkylanteil im Reaktor ist, sollten die Abbruchreaktionen ebenfalls unabhängig von diesem sein.

$$\sum v_t = v_\beta + v_M + v_{Al} \quad \text{Gleichung 26}$$

v_β : Geschwindigkeit der β -Hydridübertragung [mol/(l·s)]

v_M : Geschwindigkeit der Übertragung auf das Monomere [mol/(l·s)]

v_{Al} : Geschwindigkeit der Übertragung auf das Aluminiumalkyl [mol/(l·s)]

Als Abbruchreaktionen sind β -Hydridübertragung, Übertragung auf das Monomer und Übertragungsreaktion auf das Aluminium bekannt (Gleichung 26).³³

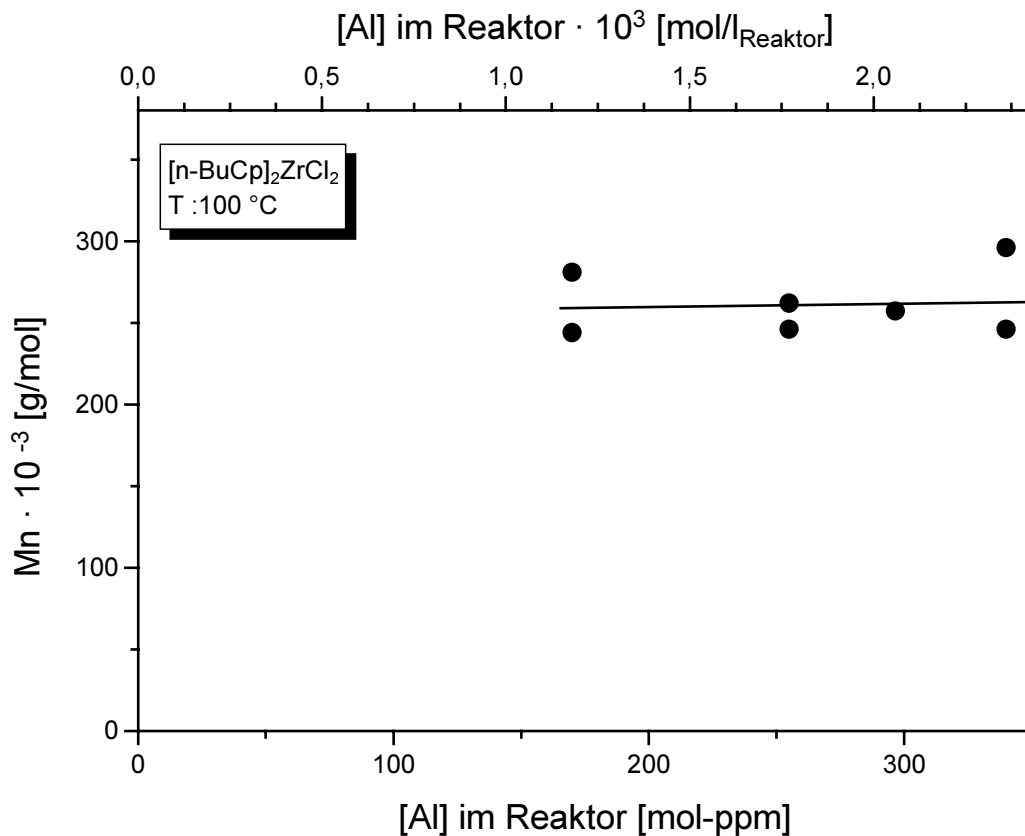


Abbildung 37: Einfluß der TiBA-Konzentration auf das Molekulargewicht

$[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2 + 200 \text{ äq. TiBA} + 1,3 \text{ äq. } [\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $[\text{Zr}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $p = 7 \text{ MPa}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Da einzig die Übertragungsreaktion auf das Aluminiumalkyl abhängig von der Aluminiumalkylkonzentration im Reaktor ist, kann diese Reaktion bei den hier dominierenden Kettenabbruchreaktionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Chien beschrieb, daß die Kettenabbruchreaktion durch Übertragung auf Aluminiumspezies bei MAO etwa 25 mal langsamer ist als die β -Hydridübertragung.¹⁵⁶ Naga beobachtete für die Propenpolymerisation, daß die Kettenübertragung auf das TiBA je nach Metallocen gar nicht auftritt oder zumindest fünfmal geringer ist als beim TEA.¹⁵¹

6.5 Deaktivierung

6.5.1 Kinetische Modelle

Aus Abbildung 38 ist eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit zu beobachten. Die Stärke dieser Abnahme ist temperaturabhängig. Bei 100 °C ist nur eine leichte Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit zu beobachten. Bei Temperaturerhöhung nimmt diese Abnahme so stark zu, daß bei 140 °C eine vollständige Deaktivierung des Polymerisationssystems innerhalb weniger Minuten zu beobachten ist.

Die Polymerisationen wurden unter isothermen, isochoren und isobaren Bedingungen durchgeführt. Die Monomer- und Aluminiumalkylkonzentration waren konstant und es lag keine Diffusionshemmung vor. Aus diesen Gründen kann das Auftreten dieser Deaktivierung einzig und allein auf die Änderung der Zahl der aktiven Zentren $[C^*]$ zurückgeführt werden.

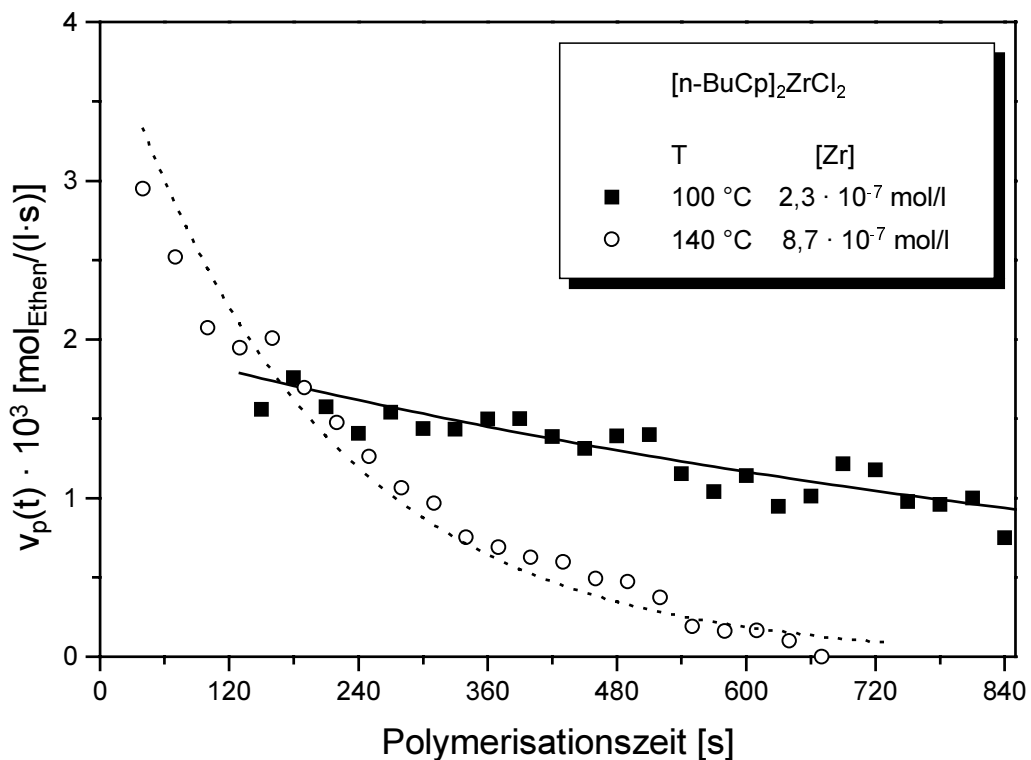
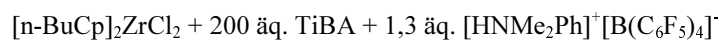


Abbildung 38: Deaktivierung des Katalysatorsystems mit der Zeit



$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $p = 7 \text{ MPa}$; — $k_{d1} = 0,00091/\text{s}$;

$v_{p0} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$; $k_{d1} = 0,00514/\text{s}$; $v_{p0} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$

Kinetische Beschreibungen der Deaktivierung sind bislang vorwiegend für *MAO-haltige* Systeme bekannt. Für die hierbei auftretenden Deaktivierungen werden sowohl Reaktionen erster als auch zweiter Ordnung bezüglich der aktiven Zentren vorgeschlagen. In Abbildung 39 werden verschiedene Reaktionswege zusammengefaßt.

Eine irreversible Deaktivierung erster Ordnung mit einer Deaktivierungskonstante k_d wird von Chien und Hamielec zur Beschreibung der Polymerisationsverläufe benutzt.^{156, 157}

Mülhaupt und Fischer formulieren einen zweistufigen Mechanismus zweiter Ordnung. Hierbei führt eine reversible Deaktivierung zweiter Ordnung zu einer inaktiven Spezies I_1 (Kapitel 6.3, Seite 56). Diese Spezies kann entweder zurück zum aktiven Komplex oder in einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung zur inaktiven Spezies C_d reagieren.^{142, 143}

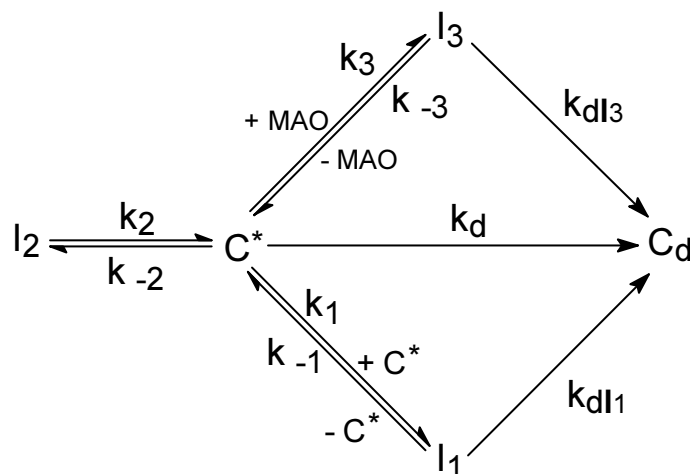


Abbildung 39: Deaktivierung von *MAO-haltigen* Systemen^{158, 123}

Bei hohen MAO-Überschüssen kann eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet werden. Chien führt diese Abnahme auf eine Komplexierung der aktiven Spezies mit überschüssigem MAO zurück. Die hierdurch erhaltene inaktive Spezies I_3 kann wie Spezies I_1 zurück zur polymerisationsaktiven Spezies reagieren oder irreversibel deaktivieren.¹⁵⁹

Huang und Rempel verwenden zur Beschreibung ihrer Meßergebnisse eine Kombination der verschiedenen Deaktivierungswege, wobei sie zur Beschreibung der irreversiblen Deaktivierung nur eine Reaktion erster Ordnung benutzen.¹⁵⁸

Neben diesen wurden von Rytter mehrere kinetische Modelle mit unterschiedlichen Kombinationen der Einzelschritte aufgestellt. Eines dieser Modelle beinhaltet auch eine reversible Deaktivierung erster Ordnung die zu einer inaktiven Spezies I_2 führt.¹²³

Es ist anzumerken, daß bei der Analyse der Polymerisationsverläufe nicht immer zwischen reversibler und irreversibler Deaktivierung unterschieden werden kann, insbesondere dann nicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Rückreaktionen (k_{-1} , k_{-2} , k_{-3}) sehr klein sind.

Des weiteren ist es möglich, Polymerisationsverläufe hinreichend gut mit unterschiedlichen Modellen zu beschreiben.¹²³ Aus diesem Grund ist es wichtig weitere Indizien für die Reaktionswege zu finden.

Wird der Anfangsbereich der Polymerisation mit berücksichtigt, so spielt auch die Bildungsreaktion der polymerisationsaktiven Spezies eine Rolle, was die kinetischen Modelle weiter kompliziert. Da in dieser Arbeit *präaktivierte* Katalysatorsysteme zum Einsatz kamen und der Anfangsbereich der Polymerisation aufgrund meßtechnischer Gründe nicht zu erfassen war, soll von einer weiteren Ausführung dieser Aspekte abgesehen werden.

6.5.2 Reaktionswege

Die Aufklärung der Reaktionswege der Deaktivierung ist äußerst schwierig, da das Polymerisationssystem ein Vielkomponentensystem ist, in dem die polymerisationsaktive Spezies in enzymatischen Mengen vorliegt. So ist man gezwungen mit Modellsystemen bei wesentlich höheren Konzentrationen zu arbeiten. Anhand dieser Modellsysteme wird zumeist die Deaktivierung von *MAO-freien* Katalysatorsystemen untersucht.

- 1) **Bildung dinuclearer Addukte:** Für reversible Deaktivierungen kann die Bildung von dinuclearen Zirkonkomplexen verantwortlich sein.¹⁶⁰ Aufgrund der Blockierung der freien Koordinationsstelle in dinuclearen Addukten können diese als polymerisationsinaktiv angesehen werden. Die gebildeten Addukt-komplexe entziehen die polymerisationsaktiven Kationen zeitweise dem Gleichgewicht und tragen hierdurch möglicherweise zur Stabilisierung der Kationen bei.¹⁶⁰

Die Bildung von homodinuclearen Komplexen zwischen neutralem Metallocen und Metallocenkation kann trotz Überschuß an Aktivator erfolgen.¹⁶¹ Da die Reaktion bezüglich des Metallocens zweiter Ordnung ist, könnte die Reaktion ein Indiz für die von Mülhaupt gefundene Kinetik sein.¹⁴² Bochmann konnte zeigen, daß bei Anwesenheit von Aluminiumalkylen bevorzugt heterodinuclear Komplexe gebildet werden (Abbildung 40).^{111, 162} Diese Reaktion ist erster Ordnung bezüglich des Metallocens.

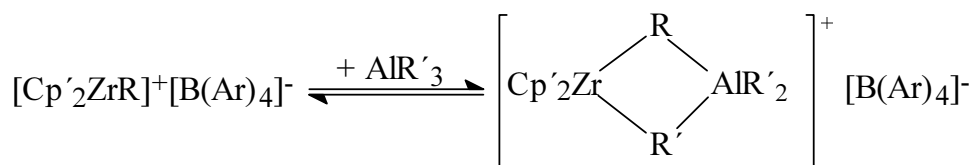


Abbildung 40: Adduktbildung mit Aluminiumalkylen

- 2) **CH-Aktivierungsreaktionen:** Für die irreversible Deaktivierung sind mehrere mögliche Wege aufgezeigt worden. Durch α - oder β -CH-Aktivierung ist die Bildung wenig aktiver, dinuclearer Komplexe möglich (Abbildung 41). Häufig werden dabei unter Abspaltung von Alkanen μ -CH₂-verbrückte Spezies erhalten, die keine oder nur geringe Polymerisationsaktivitäten aufweisen.^{163, 164, 165} Diese Spezies sind nicht notwendigerweise das Endprodukt des Deaktivierungsprozesses, sondern können in nachfolgenden Reaktionen zu weiteren inaktiven Komplexen reagieren. Ein Beispiel hierfür sind die CH-Aktivierungsreaktionen der Reaktionskaskade des Cp₂ZrCl₂/AlEt₃ Systems, die zu einer Reihe di- und polynuclearer Komplexe führen.^{10, 120} CH-Aktivierungen können auch intramolekular erfolgen.¹⁶⁶ Marks beobachtete eine solche Reaktion, die bei Zimmertemperatur bereits nach einer Stunde

abgeschlossen war.¹⁶⁷ Des weiteren postulierte Marks, daß bei hohen Temperaturen CH-Aktivierungsreaktionen der an das Cyclopentadienyl gebundenen Wasserstoffatome eintreten können, die inaktive η^5 , η^1 -Komplexe ergeben.¹⁶⁶

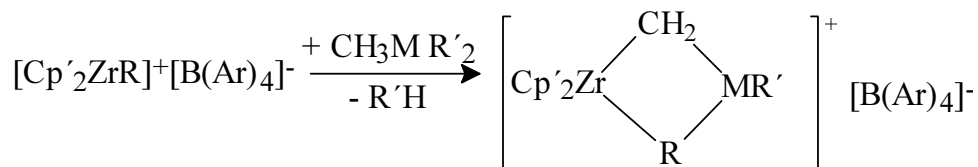


Abbildung 41: CH-Aktivierungsreaktion

M = Zr oder Al

Eine spezielle CH-Aktivierung ist die Reaktion von Isobuten mit der kationischen Zirkonocenspezies. Unter Abspaltung von Alkanen entstehen Allylverbindungen (Abbildung 42), die bei niedrigen Temperaturen als polymerisationsinaktiv beschrieben werden.¹⁶⁸ Auch mit Propen ist die Bildung von Allylverbindungen belegt. Die inaktiven Spezies können mit Wasserstoff reaktiviert werden.^{169, 170}

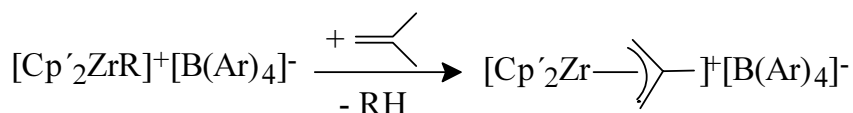


Abbildung 42: Allylbildung

3) Reaktion mit dem Anion: Reaktionen, die auf eine Übertragungsreaktion der Aryl- oder Fluoridliganden des Anions beruhen, können zu neutralen, polymerisationsinaktiven Spezies führen.^{167, 171, 172, 173} In Abbildung 43 ist dieser Deaktivierungsweg am Beispiel einer Aryl-Übertragungsreaktion dargestellt. Ein solcher Aryl-Transfer ist nachweislich für die Zersetzung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4]^-$ bei 70 bis 80 °C in Toluol verantwortlich.¹⁶⁶

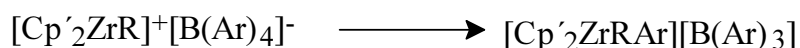


Abbildung 43: Übertragung eines Arylliganden auf das Zirkonkation

- 4) Redoxreaktionen:** Bei Titanocenen verursachen Redoxreaktionen mit den Aluminiumalkylen den Hauptanteil der Deaktivierung.^{174, 175} Im Gegensatz dazu werden Zirkonocene im allgemeinen als redoxstabil angesehen.¹⁷⁴ Dennoch wird auch bei Zirkonocenen als irreversible Deaktivierungsreaktion die Reduktion des Zr(IV) zum Zr(III) vorgeschlagen.^{176, 177} In Anwesenheit von Donorliganden wird eine langsame Disproportionierung des Zirkonkations beobachtet.^{178, 179, 180} Das dabei entstandene Dikation kann anschließend in einer Redoxreaktion mit dem Boratanion zu einer polymerisationsinaktiven Zr(III)-Spezies reagieren (Abbildung 44).¹⁷⁸

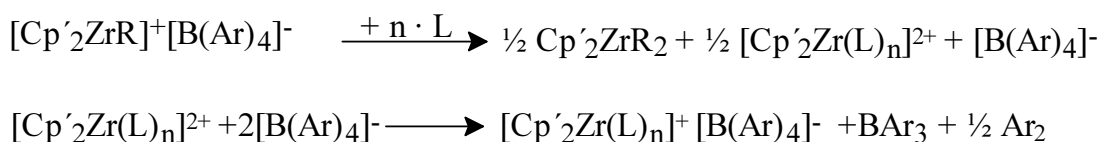


Abbildung 44: Disproportionierung mit anschließender Reduktion

- 5) Ligandenaustauschreaktionen:** Bei unverbrückten Sandwichverbindungen wird der Verlust bzw. Austausch eines Cyclopentadienylliganden in Betracht gezogen (Abbildung 45).¹⁷⁶ Diese Reaktion führt nicht unbedingt zu einer inaktiven Spezies, da auch polymerisationsaktive Halbsandwichverbindungen bekannt sind.^{156, 181} Allerdings sind die Aktivitäten dieser Halbsandwichverbindungen geringer und die Molekulargewichte höher als die der Sandwichverbindungen.^{78, 105}

Kürzlich berichtete Bochmann, daß der Aktivator aufgrund einer Nebenreaktion mit dem Aluminiumalkyl verbraucht werden kann (Abbildung 62, Seite 97). Diese Reaktion mindert einerseits die Effektivität des Aktivators, andererseits können die Produkte der Nebenreaktion Ligandenaustauschreaktionen mit den Metallocenalkylen eingehen. Hierbei entstehen Metallocene mit Arylliganden (vorzugsweise C_6F_5), die nach Aktivierung wesentlich geringere Aktivitäten als die Metallocenalkyle aufweisen.¹⁸²

Die Bildung einer zweiten polymerisationsaktiven Spezies sollte zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung bzw. Zunahme der Polydispersität führen.

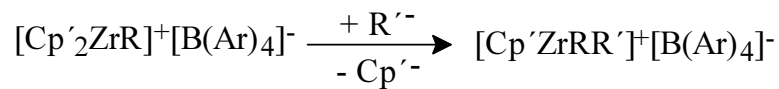


Abbildung 45: Ligandenaustauschreaktion

Marks, der die Temperaturstabilität vieler Systeme untersuchte, kam zu dem Fazit, daß die Stabilität extrem sensitiv bezüglich der umgebenden Liganden ist. So ist z. B. das System $[(1,2\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4]^-$ im Gegensatz zu $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4]^-$ in Toluol noch bei 100 bis 110 °C über eine Stunde stabil. Bei der Untersuchung der Koordination der Gegenionen fand er als weiteres Ergebnis, daß „...ein gewisser Grad an Koordination benötigt wird um die Selbstzersetzung zu verhindern“. ¹⁶⁶

6.5.3 Reaktionsordnung der Deaktivierung

Zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs wird die Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit dargestellt. Bei den Messungen zur Aufklärung des Deaktivierungsverhaltens der polymerisationsaktiven Katalysatorsysteme wurden alle Polymerisationsparameter konstant gehalten, so daß die zeitliche Änderung der Anzahl von polymerisationsaktiven Zentren für eine Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit verantwortlich sein sollte. Unter dieser Voraussetzung und weil die Polymerisation bezüglich der Zahl der aktiven Zentren erster Ordnung ist (Kapitel 6.3), kann die Polymerisationsgeschwindigkeit ausgehend von Gleichung 18 (Seite 53) wie folgt formuliert werden:

$$v_p(t) = k_p' \cdot [\text{C}(t)]^*$$

Gleichung 27

$v_p(t)$: Polymerisationsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t	[mol _{Ethen} /(l·s)]
$[\text{C}(t)]^*$: Konzentration der aktiven Zentren zum Zeitpunkt t	[mol/l]
k_p'	: $k_p \cdot [\text{Al}]^y \cdot [\text{Ethen}]^z$	[(mol/l) ^{y+z} /s]

Die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit konnte aufgrund von meßtechnischen Gründen (Kapitel 5) nicht den Anfangsbereich der Polymerisation erfassen. So mußte die Auswertung der Deaktivie-

rungskinetik ohne Berücksichtigung des Anfangsbereiches erfolgen. Im Folgenden wird anhand mehrerer Befunde gezeigt, daß die Polymerisationsverläufe des Katalysatorsystems (z. B. Abbildung 38 und Abbildung 47) nur mit einer Deaktivierung erster Ordnung (Gleichung 28) bezüglich der aktiven Zentren beschrieben werden können.

Zunächst erfolgte eine Auswertung der Polymerisationsverläufe mit Deaktivierungen nach erster und zweiter Ordnung. Bei hohen Temperaturen zeigte sich eindeutig, daß eine Beschreibung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit einer Deaktivierung nach erster Ordnung wesentlich geringere Fehlerquadratsummen liefert als eine Beschreibung nach zweiter Ordnung. Bei geringeren Temperaturen war die Beschreibung mit beiden Ordnungen möglich.

Gleichung 28 beschreibt den Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit bei einer Deaktivierung erster Ordnung bezüglich der aktiven Zentren mit der Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung k_{d1} . Gleichung 29 beschreibt ihn für die Deaktivierung zweiter Ordnung mit k_{d2} .

$$v_p(t) = k_p' \cdot [C^*]_0 \cdot e^{-k_{d1} \cdot t}$$

Gleichung 28

$$\Rightarrow v_p(t) = v_{p0} \cdot e^{-k_{d1} \cdot t}$$

$$v_p(t) = \frac{1}{\frac{1}{v_{p0}} + k_{d2} \cdot t}$$

Gleichung 29

k_{d1} : Deaktivierungskonstante für eine Reaktion erster Ordnung [1/s]

k_{d2} : Deaktivierungskonstante für eine Reaktion zweiter Ordnung [l/mol]

t : Zeit [s]

v_{p0} : Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation (bei $t=0$) [mol_{Ethen}/(l·s)]

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung k_{d1} und der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation v_{p0} findet eine logarithmische Auftragung für eine Auswertung nach erster Ordnung Anwendung (Gleichung 30). Eine Auftragung gemäß Gleichung 31 ermöglicht die Auswertung bezüglich der zweiten Ordnung.

$$\ln(v_p(t)) = \ln(v_{p0}) - k_{d1} \cdot t \quad \text{Gleichung 30}$$

$$\frac{1}{v_p(t)} = \frac{1}{v_{p0}} + k_{d2} \cdot t \quad \text{Gleichung 31}$$

Wird für die Auswertung der Reaktion die richtige Ordnung verwendet, so müssen die Deaktivierungskonstanten k_{d1} bzw. k_{d2} unabhängig von der Anfangskonzentration $[C^*]_0$ sein.¹³⁹

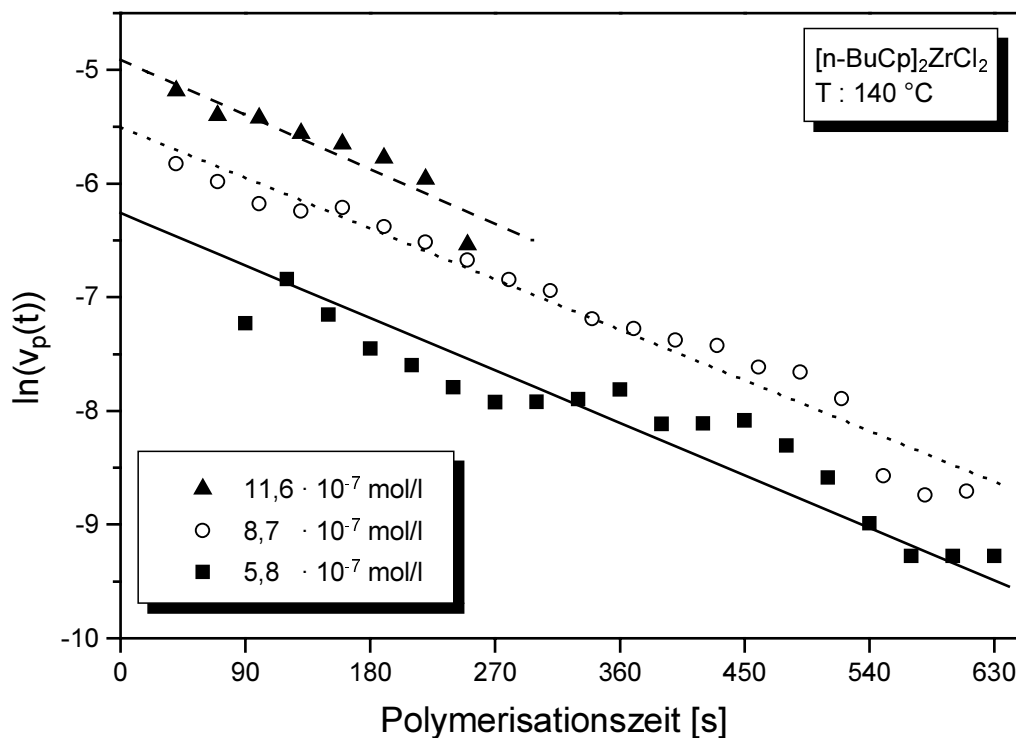


Abbildung 46: Bestimmung der Deaktivierungskonstante k_{d1} und der

Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion v_{p0}

$[n\text{-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2 + 200 \text{ äq. TiBA} + 1,3 \text{ äq. } [\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{fl} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $Al = 1 \text{ mmol}$; $p = 7 \text{ MPa}$

k_{d1} und v_{p0} siehe Tabelle 10

In Abbildung 46 sind die Verläufe der Polymerisationsgeschwindigkeiten für Polymerisationen bei 140 °C mit unterschiedlichen Metallocenkonzentrationen in einer Auswertung nach Gleichung 30 aufgetragen. Der parallele Verlauf der Kurven bestätigt, daß es sich um eine Deaktivierung erster Ordnung handelt. Die

Auswertung nach einer Deaktivierung zweiter Ordnung liefert sehr unterschiedliche Deaktivierungskonstanten (Tabelle 8).

T [°C]	[Zr] $10^7 \cdot [\text{mol/l}]$	k_{d1} $10^4 \cdot [\text{s}^{-1}]$	k_{d2} $10^4 \cdot [\text{l/mol}]$
140	11,6	53	1,9
140	8,7	50	4
140	5,8	51	7
100	2,3	10	0,4
100	2,3	13	1,8
100	2,3	11	1,7

Tabelle 8: Bestimmung der Deaktivierungskonstanten k_{d1} und k_{d2}
bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen

Eine Integration über die Versuchszeit ermöglicht es, die aus dem Verbrauch bestimmte Polymerisationsgeschwindigkeit mit der erhaltenen Polymermenge zu vergleichen.¹⁸³

$$\frac{\text{Ausbeute}}{V_{\text{fl}} \cdot M_{\text{Ethen}}} = \int_{t=0}^{t=t_p} v_p(t) = v_{p0} \cdot \int_{t=0}^{t=t_p} e^{-k_{d1} \cdot t} dt$$

$$\Rightarrow \frac{\text{Ausbeute}}{V_{\text{fl}} \cdot M_{\text{Ethen}}} = -\frac{v_{p0}}{k_{d1}} \cdot \left(e^{-k_{d1} \cdot t_p} - 1 \right) = \frac{v_{p0}}{k_{d1}} \cdot \left(1 - e^{-k_{d1} \cdot t_p} \right) \quad \text{Gleichung 32}$$

Ausbeute : Erhaltene Polymermenge [g_{PE}]
 V_{fl} : Flüssigphasenvolumen [l]
 M_{Ethen} : Molekulargewicht von Ethen [g/mol]
 t_p : Polymerisationszeit [s]

Durch diese Methode ist ein weiterer Vergleich zwischen Deaktivierungen erster und zweiter Ordnung möglich. Der Vergleich von gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten mit den Ausbeuten liefert für die Auswertung mit erster Ordnung Abweichungen von durchschnittlich $\pm 7 \%$. Für die Auswertung mit zweiter Ordnung werden bei niedrigen Temperaturen ähnliche Abweichungen erhalten, bei hohen Temperaturen werden die Abweichungen aber sehr groß, wie Tabelle 9 belegt.

T [°C]	[Zr] · 10 ⁷ [mol/l]	Messung [g _{PE} /15 min]	1.Ordnung Abweichung	2. Ordnung Abweichung
100	2,3	6,6	- 3 %	+ 7 %
100	2,3	9,1	+ 4 %	- 3 %
100	2,3	5,3	+ 3 %	- 3 %
120	5,8	4,5	+ 4 %	+ 107 %
130	5,8	3,1	+ 2 %	+ 80 %
140	5,8	2,8	± 0 %	+ 36 %
140	8,7	5,4	+ 11 %	+ 81 %
140	11,6	9,1	+ 15 %	+ 136 %

Tabelle 9: Vergleich von berechneter und gemessener Polymermenge

In Abbildung 47 werden die Meßergebnisse der Versuchsreihen bei 140 °C unter Verwendung einer Deaktivierung erster Ordnung mit einer gemittelten Deaktivierungskonstante k_{d1} aus Tabelle 8 beschrieben.

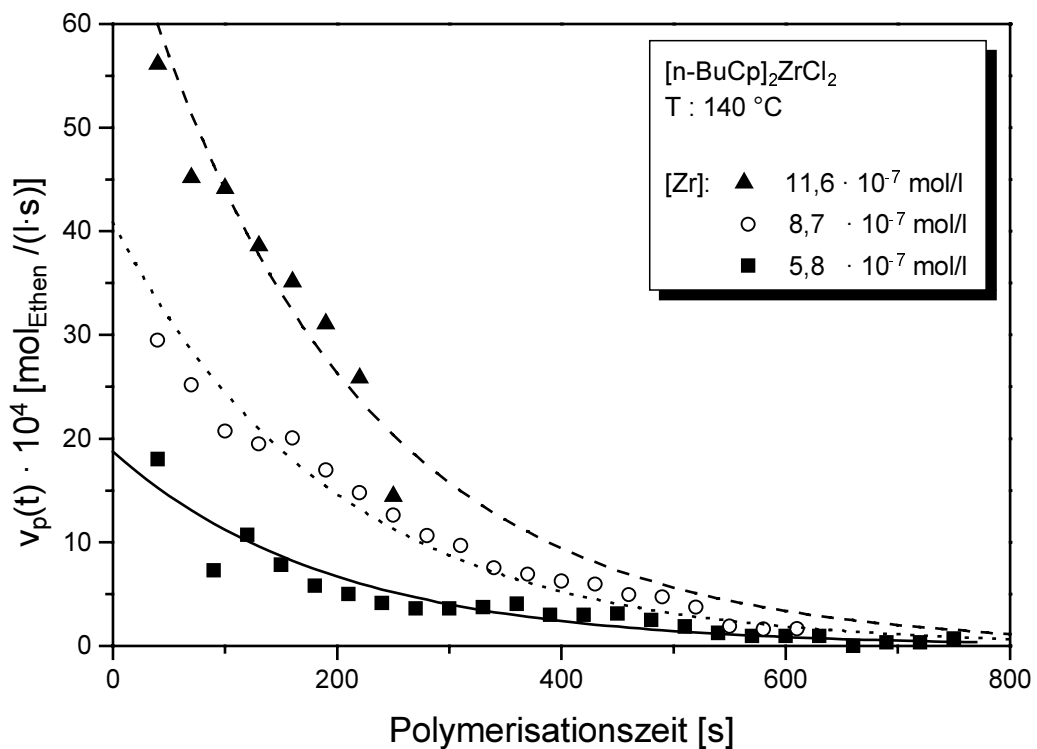
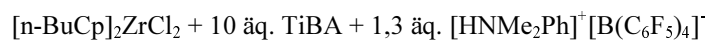


Abbildung 47: Deaktivierung der Polymerisationsreaktion bei 140 °C



$V_{fl} = 275\text{ ml}$; $t_p = 15\text{ min}$; $Al = 1\text{ mmol}$; $p = 7\text{ MPa}$; $k_{d1} = 0,00514/\text{s}$

v_{p0} : — $1,9 \cdot 10^{-3}\text{ mol/(l·s)}$; $4,1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/(l·s)}$; - - $7,3 \cdot 10^{-3}\text{ mol/(l·s)}$

6.5.4 Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung

In der Literatur werden oft Aussagen über die Thermostabilität von Katalysatorsystemen aus dem Vergleich der Aktivitäten getroffen. Da die Aktivität der Katalysatorsysteme aber abhängig von den Polymerisationsbedingungen ist, müssen nicht nur Temperatur, Druck, Monomerkonzentration und Lösungsmittel konstant gehalten werden, es müssen auch der Anteil an Verunreinigungen und Reaktoreinflüssen gleich bleiben.¹⁷⁶ Dies ist nahezu unmöglich, da bereits kleinste Mengen an Verunreinigungen die Zahl der polymerisationsaktiven Zentren verändern, die direkt proportional zur Aktivität ist.

Die Deaktivierungskonstante k_{d1} , wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, ist unabhängig von der Metallocenkonzentration und damit auch von der Zahl der polymerisationsaktiven Zentren. Aus diesem Grunde stellt die Deaktivierungskonstante ein viel besseres Maß für die Thermostabilität eines Katalysatorsystems dar.

Ein anschaulicherer Wert als die Deaktivierungskonstante ist die Halbwertszeit τ . Diese ist bei Deaktivierung nach erster Ordnung eine Funktion des Kehrwertes der Deaktivierungskonstante:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{d1}} \quad \text{Gleichung 33}$$

τ : Halbwertszeit [s]

Wie zuvor erwähnt, wird die Deaktivierungsreaktion mit zunehmender Temperatur beschleunigt. Aus diesem Grund mußte bei den Polymerisationen bei erhöhten Temperaturen zur Erzielung ausreichender Polymermengen eine höhere Metallocenkonzentration gewählt werden. Da aber, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, die Metallocenkonzentration keinen Einfluß auf die Deaktivierungskonstante k_{d1} hat, konnten Versuche mit unterschiedlichen Metallocenkonzentrationen zu deren Ermittlung herangezogen werden. In Tabelle 10 sind die Deaktivierungskonstanten und die Halbwertszeiten, welche nach der Methode von Kapitel 6.5.3 ermittelt wurden, für unterschiedliche Temperaturen aufgeführt.

T [°C]	[Zr] · 10 ⁷ [mol/l]	v _{p0} · 10 ⁴ [mol _{Ethen} /(l·s)]	k _{d1} [1/s]	τ [min]
100	2,3	20,8	0,0010	11,6
100	2,3	15,6	0,0013	8,9
100	2,3	11,9	0,0011	10,9
120	5,8	26,3	0,0042	2,8
130	5,8	13,9	0,0032	3,6
140	5,8	19,1	0,0051	2,3
140	8,7	40,9	0,0050	2,3
140	11,6	73,6	0,0053	2,2

Tabelle 10: Deaktivierungskonstanten und Halbwertszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen

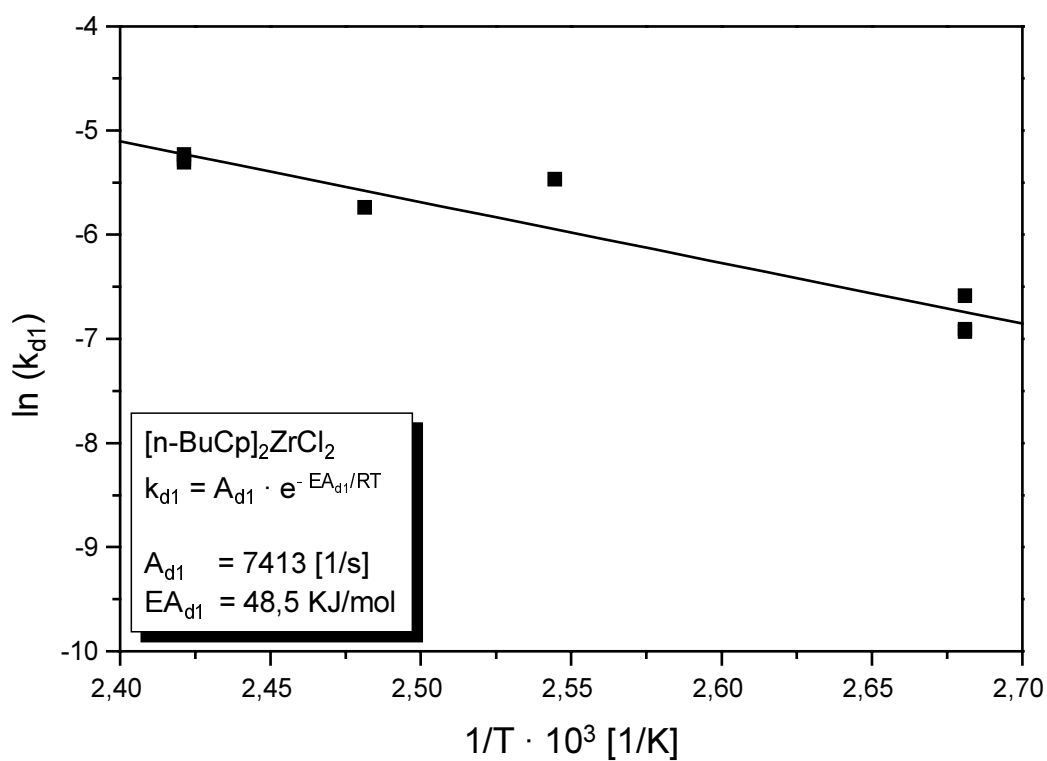
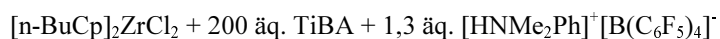


Abbildung 48: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Deaktivierung



V_{fl} = 275 ml; t_p = 15 min; Al = 1 mmol; k_{d1} sind Tabelle 10 entnommen

Eine Auswertung dieser Meßwerte mit der Arrheniusgleichung (Gleichung 34) lieferte die Aktivierungsenergie der Deaktivierung und deren präexponentiellen Faktor (Abbildung 48).

$$k_{d1} = A_{d1} \cdot e^{-\frac{EA_{d1}}{R_{univ} \cdot T}} \quad \text{Gleichung 34}$$

$$\ln(k_{d1}) = \ln(A_{d1}) - \frac{EA_{d1}}{R_{univ} \cdot T} \quad \text{Gleichung 35}$$

A_{d1} : präexponentieller Faktor der Deaktivierung [1/s]

EA_{d1} : Aktivierungsenergie der Deaktivierung [J/(mol·K)]

Für die Deaktivierung wurde eine Aktivierungsenergie von 48,5 KJ/mol erhalten. Für Polymerisationsreaktionen wurden Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 56 und 79 KJ/mol gefunden.^{48, 101}

6.5.5 Simulation der Deaktivierungsverläufe

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors ermöglichen es Vorhersagen über Polymerisationsverläufe bei untersuchten Temperaturen zu treffen (Abbildung 49).

In einem ersten Schritt wurde aus der Aktivierungsenergie EA_{d1} die Deaktivierungskonstanten k_{d1} bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet und in die Gleichung 28 (Seite 72) eingesetzt. Wird diese Gleichung durch die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit v_{p0} dividiert, so wird eine normierte Polymerisationsgeschwindigkeit erhalten:

$$\frac{v_p(t)}{v_{p0}} = e^{-k_{d1} \cdot t} \quad \text{Gleichung 36}$$

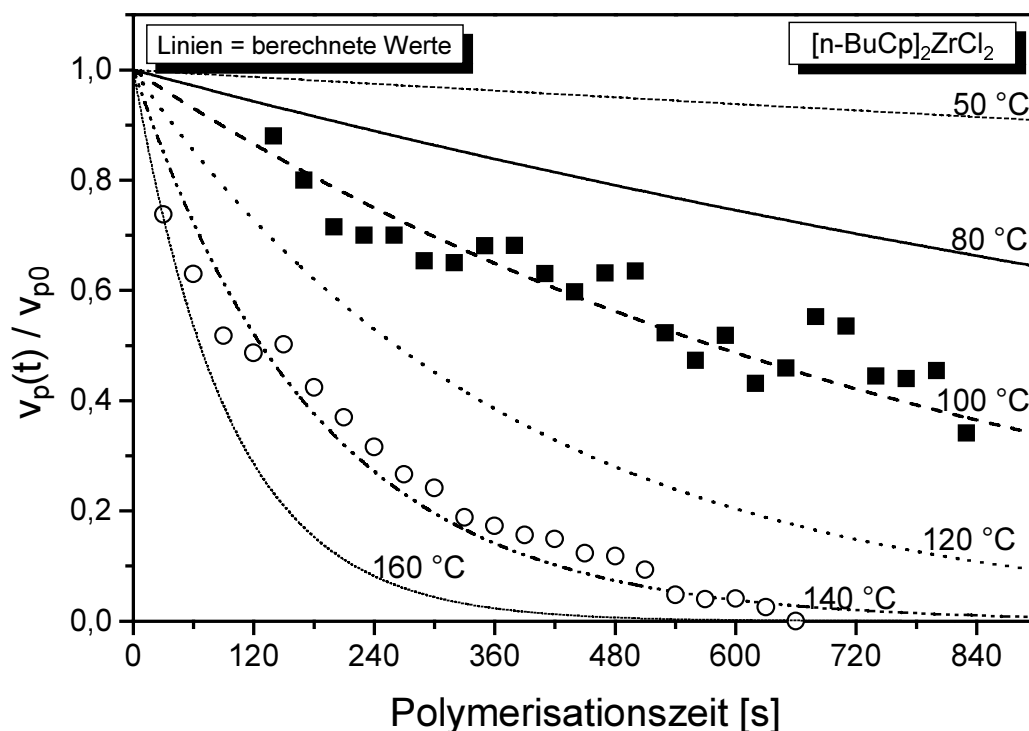


Abbildung 49: Simulation der Polymerisationsverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen

$[n\text{-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2 + 200 \text{ äq. TiBA} + 1,3 \text{ äq. } [\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{II}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $p = 7 \text{ MPa}$

■, ○ Meßwerte aus Abbildung 38

6.5.6 Einfluß der Metallocenliganden

Die Deaktivierung des Katalysatorsystems ist vor allem von der Art des eingesetzten Metallocens abhängig. In diesem Abschnitt wird das Deaktivierungsverhalten von vier Katalysatorsystemen untersucht. Der Vergleich wird mit zwei unverbrückten Metallocenen Cp_2ZrCl_2 und $[n\text{-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ sowie zwei *ansa*-Metallocenen $\text{rac-Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$ durchgeführt (Strukturen auf Seite 91). Aus Tabelle 11 ist zu erkennen, daß die unverbrückten Metallocene identische Halbwertszeiten und die *ansa*-Metallocene sehr ähnliche Halbwertszeiten besitzen. Die *ansa*-Metallocene weisen Halbwertszeiten auf, die etwa um den Faktor Zwei höher liegen als die Halbwertszeiten der unverbrückten Metallocene. Sie sind somit thermisch stabiler als die unverbrückten Metallocene.

Die unterschiedliche Thermostabilität wird möglicherweise dadurch verursacht, daß bei den unverbrückten Metallocenen Deaktivierungsreaktionen eintreten, die bei den *ansa*-Metallocenen aufgrund der verbrückten Struktur kaum möglich sind. So wären z. B. die von Marks postulierten CH-Aktivierungsreaktionen eines Wasserstoffatoms des Cyclopentadienylliganden bei unverbrückten Metallocenen leichter möglich als bei *ansa*-Metallocenen (Seite 69).¹⁶⁶ Aber auch Ligandenaustauschreaktionen eines Cyclopentadienylliganden sind bei unverbrückten Metallocenen begünstigt.¹⁷⁶

Metallocen	k_{d1} [1/s]	τ [min]
$\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$	0,0006	19,3
<i>rac</i> - $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	0,0007	16,5
Cp_2ZrCl_2	0,0012	9,6
$[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$	0,0012	9,6

Tabelle 11: Vergleich von Deaktivierungskonstanten und Halbwertszeiten unterschiedlicher *ternärer* Katalysatorsysteme

Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$; T = 100 °C

6.6 Temperatur

Wie in Kapitel 6.5.4 ausgeführt wurde, nimmt mit steigender Temperatur die Deaktivierung des Katalysatorsystems zu, so daß die Polymerisation bereits nach einigen Minuten zum Erliegen kommt. Aus diesem Grund ist es bei höheren Temperaturen nicht mehr sinnvoll eine Aktivität für das Polymerisationssystem anzugeben. Die Aktivität wird nun durch die Produktivität ersetzt.

Die Produktivitäten wurden bei vollständig deaktivierten Systemen aus der ausgewogenen Probenmenge errechnet. Bei nicht vollständig deaktivierten Systemen wurden die Probenmengen durch Integration mit Gleichung 32 (Seite 74) berechnet. Hierzu wurden die zuvor bestimmten Deaktivierungskonstanten k_{d1} und Anfangsgeschwindigkeiten v_{p0} verwendet.

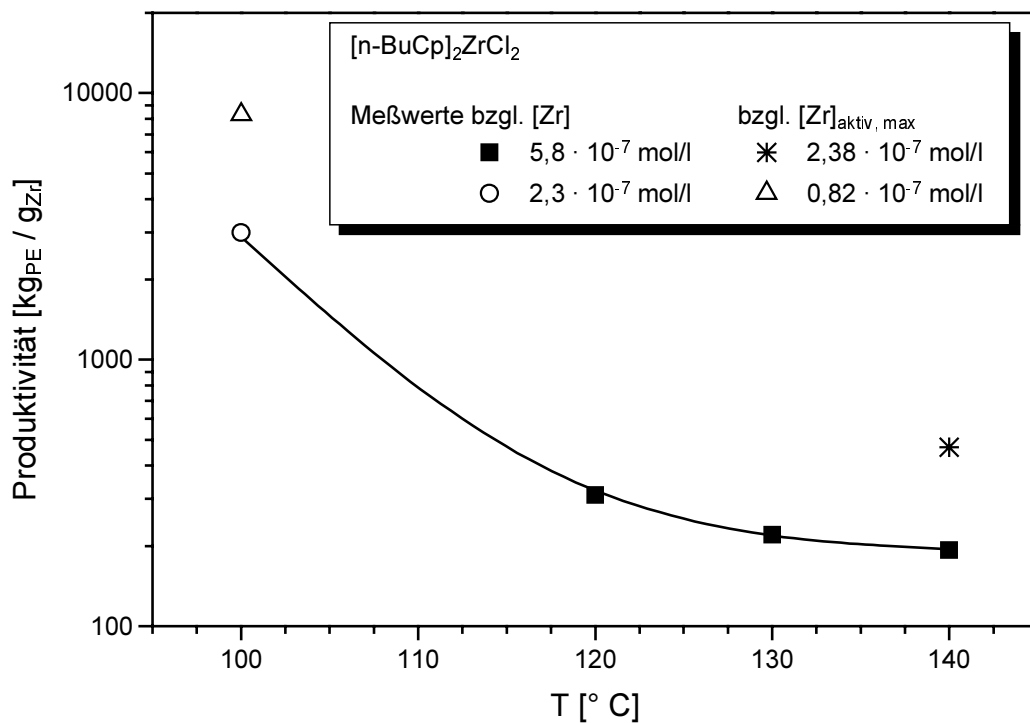
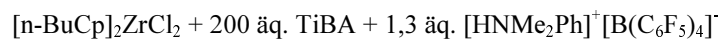


Abbildung 50: Produktivität der Polymerisation bei Variation der Temperatur



$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $p = 7 \text{ MPa}$; ($[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}}$ Seite 55)

Aus Abbildung 50 ist zu erkennen, daß die Produktivität dieses Metallocens bei Erhöhung der Temperatur von 100 °C auf 140 °C stark abnimmt. Dies liegt zum einen am Einfluß der zuvor behandelten Deaktivierung, die bei 100 °C nur einen schwachen Einfluß auf die Polymerisation hat. Zum zweiten ist unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus Kapitel 6.3 (insbesondere Abbildung 30, Seite 51) zu erkennen, daß die Zahl der bereits vor Polymerisationsbeginn deaktivierten Metallocensspezies $[\text{Zr}]_{\text{deakt}}$ bei höherer Temperatur ebenfalls größer ist als bei niedrigerer Temperatur. Aus diesem Grund ist in Abbildung 50 eine Produktivität, die sich auf die maximale Anzahl an aktiven Spezies $[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}}$ bezieht, dargestellt.* Es ist zu erkennen, daß die Produktivität bei Bezugnahme auf diese Größe weiter steigt, aber ansonsten kein anderes Verhalten zu beobachten ist. Ein dritter Grund ist eine Verringerung der Monomerkonzentration in der Flüssigphase bei den höheren Temperaturen, die ebenfalls zu einer geringeren Produktivität führt.

* Werte für $[\text{Zr}]_{\text{aktiv, max}}$ sind nur für 100 °C und 140 °C bestimmt worden (Seite 55).

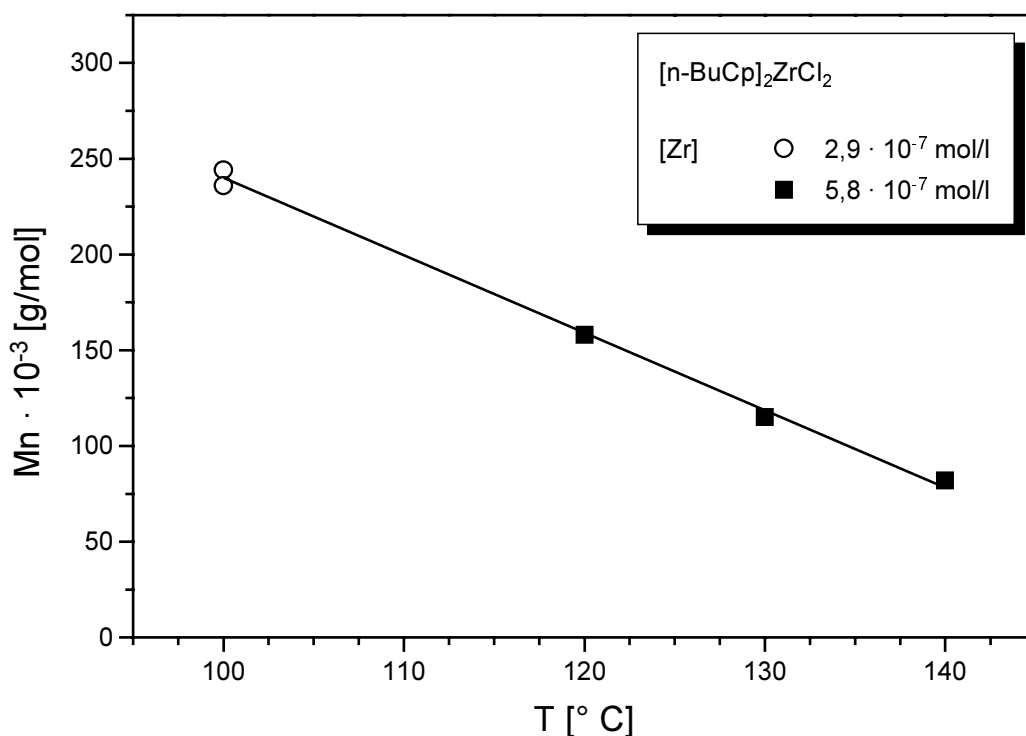
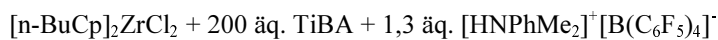


Abbildung 51: Einfluß der Temperatur auf das zahlenmittlere Molekulargewicht



Al = 1 mmol ; V_{n} = 275 ml; t_{p} = 15 min ; p = 7 MPa

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen bei zunehmender Temperatur eine lineare Abnahme des zahlenmittleren Molekulargewichts bei gleichzeitigem Anstieg der Polydispersität. Ein ähnliches Verhalten wird sowohl für die Ethen-, als auch für die Propenpolymerisation beobachtet.^{136, 158} Daß das Molekulargewicht der Polymerproben mit zunehmender Temperatur abnimmt, bedeutet daß die Aktivierungsenergie der Kettenübertragungsreaktionen größer ist als die Aktivierungsenergie der Polymerisation.¹⁵⁸ Die zunehmende Polydispersität deutet auf das Auftreten weiterer polymerisationsaktiver Spezies bei erhöhter Temperatur hin.^{137, 184}

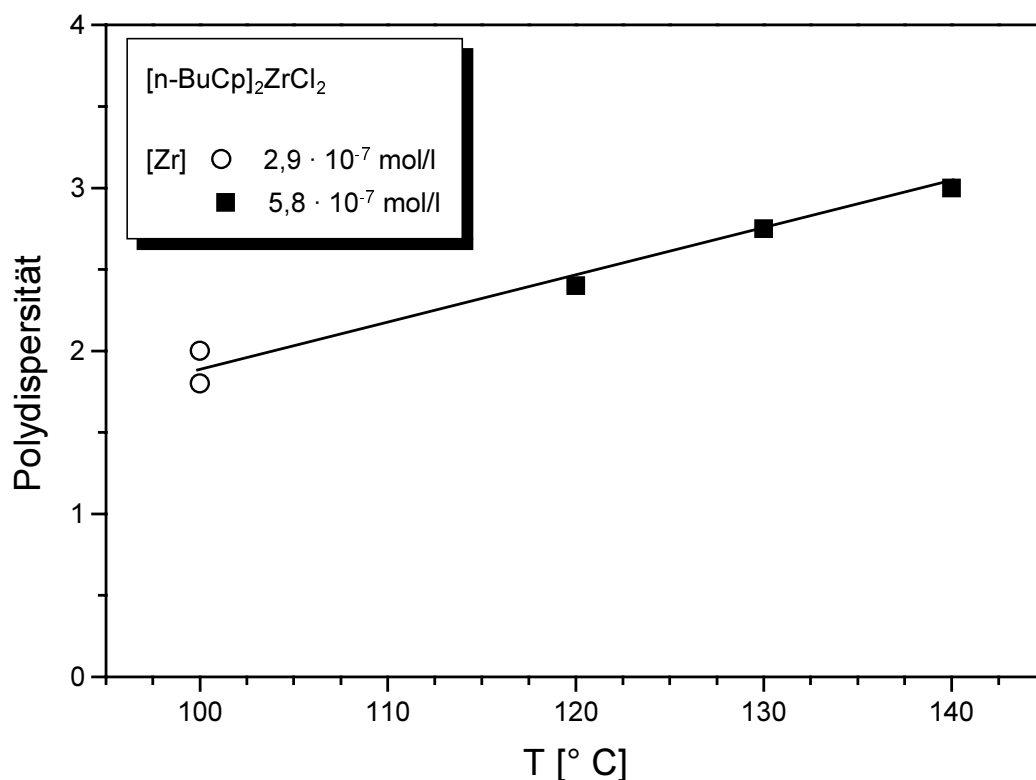


Abbildung 52: Einfluß der Temperatur auf die Polydispersität

$[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2 + 200 \text{ äq. TiBA} + 1,3 \text{ äq. } [\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

6.7 Druck

Durch Änderung des Druckes war es möglich die Konzentration des Ethens in der Flüssigphase zu variieren. Hierdurch konnte die Abhängigkeit der Polymerisation von der Ethenkonzentration bestimmt werden. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei Druckerhöhung mehr Ethen in der Flüssigphase gelöst wird und sich dadurch das Flüssigphasenvolumen ändert. Mit Hilfe der Phasengleichgewichtsmessungen aus Kapitel 4 war es möglich diese Zunahme zu berechnen und durch Variation der Toluolmenge zu kompensieren (Kapitel 4.4.2, Seite 39).

6.7.1 Variation des Gesamtdruckes

Zur Bestimmung des Einflusses des Ethendruckes wurde dieser im Bereich von 2 bis 7 MPa variiert. Die Druckänderung ist im Meßbereich proportional der Konzentrationsänderung des Ethens in der Flüssigphase. Da alle anderen Parameter konstant gehalten wurden, konnte nach Umformen von Gleichung 17 eine Bestimmung der Reaktionsordnung des Ethens erfolgen.

$$\log(v_{p0}) = k_p''' + z \cdot \log([\text{Ethen}]) \quad \text{Gleichung 37}$$

$$k_p''' : \log(k_p \cdot [C^*]^x \cdot [Al]^y)$$

Bei Untersuchungen von Propenpolymerisationen *MAO-haltiger* Systeme wurden häufig Reaktionsordnungen zwischen Eins und Zwei bezüglich des Monomers beobachtet.^{123, 145, 185, 186} Ethenpolymerisationen *MAO-haltiger* Systeme zeigten ebenfalls Reaktionsordnungen zwischen Eins und Zwei.^{100, 156, 175} Bei Hochdruckpolymerisationen *ternärer* Systeme, in der überkritisches Ethen als Lösungsmittel dient, wurde im Druckbereich zwischen 120 und 190 MPa eine Reaktionsordnung von Eins gefunden.¹⁴⁸

Druckvariationen von Ethen sind in der Lösungspolymerisation mit metallocenhaltigen Polymerisationssystemen bisher nur bis zu Drücken von maximal 0,9 MPa ([Ethen] = 0,95 mol/l) durchgeführt worden.¹⁸⁸

Abbildung 53 zeigt, daß bei den hier durchgeführten Polymerisationen im Druckbereich zwischen 2 und 7 MPa eine Reaktionsordnung von Zwei bezüglich des Ethens gefunden wurde. Solche höheren Reaktionsordnungen bezüglich des Monomers wurden in letzter Zeit häufig diskutiert. Ystenes sagte voraus, daß die Insertionsreaktion eines Olefins in die Metall-Alkyl-Bindung durch die Koordination eines zweiten Olefins begünstigt wird (*Trigger-Mechanismus*, Seite 19).^{65, 66} Hiermit können Reaktionsordnungen von Zwei bezüglich des Monomers erklärt werden. Kürzlich stellte Brintzinger einen Mechanismus vor, bei dem ein oder zwei Olefine an der Insertionsreaktion beteiligt sein können. Quantenmechanische Berechnungen zeigten, daß eine Insertion unter Beteiligung zweier Olefine gegenüber der Insertion, bei der nur ein Olefin beteiligt ist, begünstigt ist (*pull-in-*

Mechanismus, Seite 20).^{68, 187} Es können aber beide Insertionen stattfinden, so daß mit diesem Mechanismus auch gebrochene Reaktionsordnungen zwischen Eins und Zwei erklärt werden können.⁶⁸

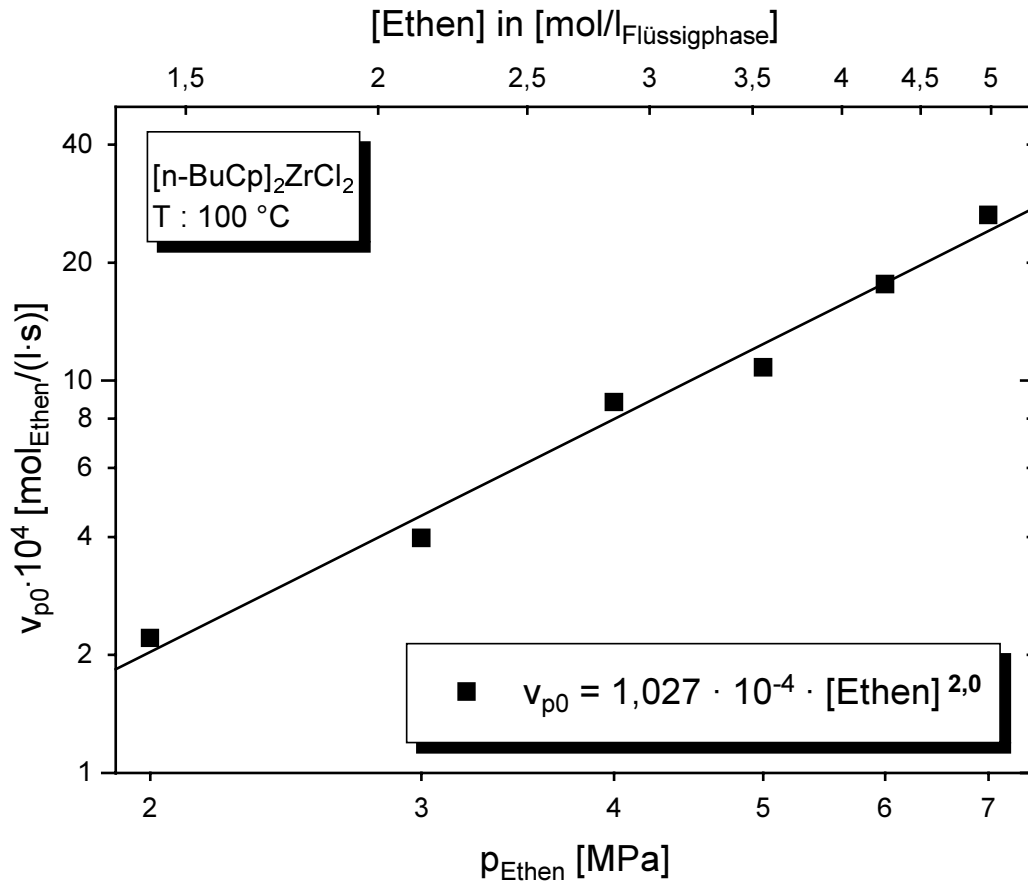
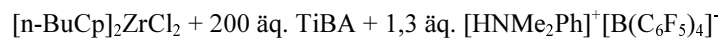


Abbildung 53: Bestimmung der Reaktionsordnung des Ethens



$$[\text{Al}] = 1 \text{ mmol}; V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}; [\text{Zr}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}; t_p = 15 \text{ min}$$

Gleichung 1 (Seite 21) beschreibt die Abhängigkeit von der Monomerkonzentration beim *pull-in-Mechanismus*. Eine Grenzwertbetrachtung der Gleichung zeigt, daß bei hohen Monomerkonzentrationen eine Reaktionsordnung von Zwei zu erwarten ist. Bei niedrigen Konzentrationen sollte demgegenüber eine Ordnung von Eins gefunden werden. Bei extrem hohen Monomerkonzentrationen tritt Sättigung ein und die Polymerisationsgeschwindigkeit wird unabhängig von der Monomerkonzentration.

Um eine Reaktion höherer Ordnung zu beschreiben, wird aber nicht unbedingt ein Insertionsmechanismus mit zwei Olefinen benötigt. Rytter zeigte auf, daß ebenfalls eine höhere Reaktionsordnung zu erwarten ist, wenn an der Reaktivierungsreaktion der *schlafenden* Zentren (Seite 56 und 66) ein Monomer beteiligt ist.¹⁴⁴

Für die technische Durchführung von Polymerisationen ist die Erkenntnis, daß die Polymerisation bezüglich des Monomers zweiter Ordnung ist, äußerst wichtig. Eine Steigerung des Druckes von den im Labor üblichen Drücken im Bereich von 0,5 MPa auf die hier verwendeten und in technischen Prozessen ebenfalls gebräuchlichen 7 MPa, führt zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit um den Faktor 200. Dies ermöglicht höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, wodurch Produktionskosten eingespart werden können.

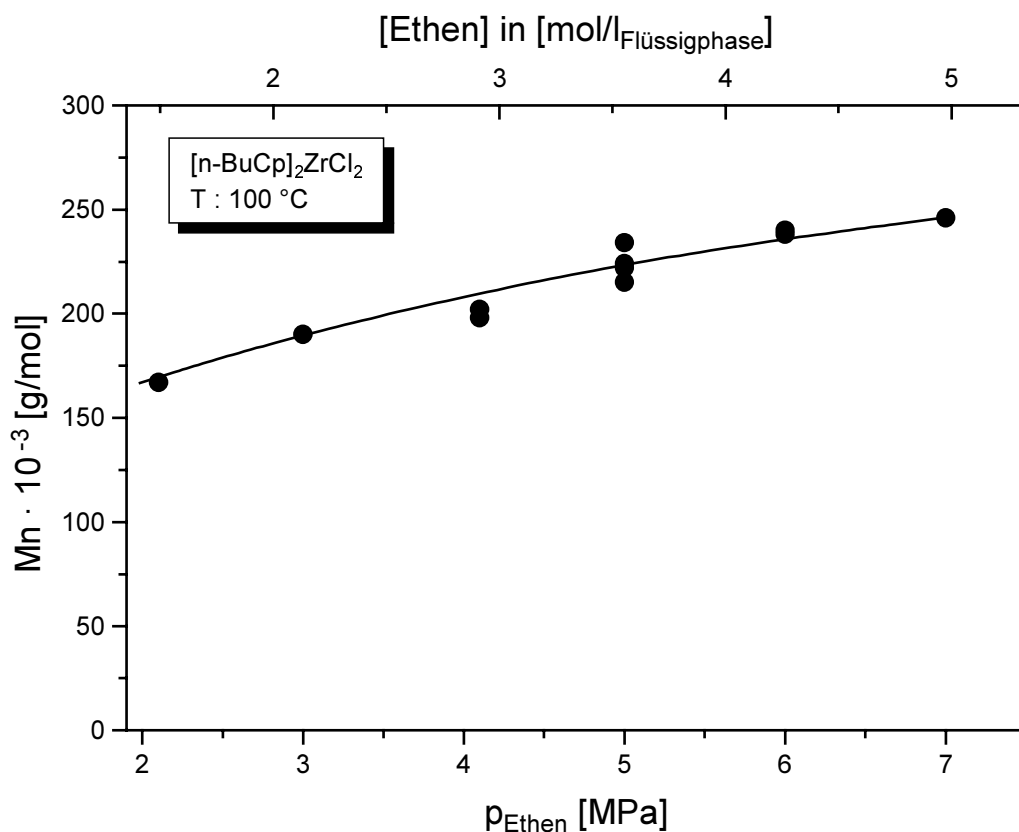
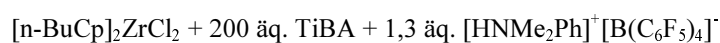


Abbildung 54: Einfluß der Ethenkonzentration auf das zahlenmittlere Molekulargewicht



Al = 1 mmol; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $[\text{Zr}] = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $t_p = 15 \text{ min}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Die Druckerhöhung bewirkte auch eine Erhöhung der Molekulargewichte der gebildeten Polymere (Abbildung 54). So führte eine Druckerhöhung von 2 auf 7 MPa zu einer Steigerung des zahlenmittleren Molekulargewichts von 170.000 auf 240.000 g/mol. Der Druck kann somit auch genutzt werden um die Polymereigenschaften in gewissem Maß zu beeinflussen.

Die Molekulargewichte der Polymere können durch Gleichung 16 (Seite 52) beschrieben werden. Mit dem Ergebnis, daß die Polymerisation bezüglich des Ethens zweiter Ordnung ist, und den Ergebnissen aus Kapitel 6.4, daß die Abbruchreaktion unabhängig von Aluminium ist, ergibt sich unter Verwendung der Gleichung 26 (Seite 63) die Gleichung 38. Um eine Verknüpfung zwischen Ethenkonzentration und Molekulargewichten zu erhalten, ist es wichtig die Abhängigkeit der beiden Terminierungsreaktionen von der Ethenkonzentration zu kennen.

$$M_n = M_{\text{Ethen}} \frac{k_p \cdot [C^*] \cdot [\text{Ethen}]^2}{v_\beta + v_M} \quad \text{Gleichung 38}$$

M_n	: zahlenmittleres Molekulargewicht	[g/mol]
M_{Ethen}	: Molekulargewicht des Ethens	[g/mol]
k_p	: Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation	[l/(mol·s)]
v_β	: Geschwindigkeit der β -Hydrideliminierung	[mol/(l·s)]
v_M	: Geschwindigkeit der Übertragung auf das Monomer	[mol/(l·s)]

Die Abbruchreaktion durch Übertragung auf das Monomer weist im allgemeinen die gleiche Abhängigkeit von Ethen auf wie die Polymerisation, da sie auch mechanistisch über den gleichen Reaktionsweg verläuft. Die Abbruchreaktion durch β -Hydrideliminierung wird demgegenüber als unabhängig von der Monomerkonzentration angesehen.¹⁵⁶

Eine solche Auswertung führte allerdings zu keinem Ergebnis. Aus diesem Grund wurde die Formel um einen Term erweitert, bei dem die β -Hydrideliminierung eine Abhängigkeit erster Ordnung bezüglich des Ethens aufweist. Eine solche Erweiterung wurde durchgeführt, da bekannt ist, daß ein Ethenmolekül den Übergangszustand der Polymerisation und somit möglicherweise auch der Abbruch-

reaktion stabilisieren kann (*pull-in-Mechanismus*). So wird die β -Hydrideliminierung in Gleichung 39 mit zwei möglichen Abhängigkeiten $k_{\beta 1}$ und $k_{\beta 2}$ formuliert.

$$\frac{[\text{Ethen}]^2 \cdot M_{\text{Ethen}}}{M_n} = \frac{k_{\beta 1}}{k_p} + \frac{k_{\beta 2}}{k_p} \cdot [\text{Ethen}] + \frac{k_M}{k_p} \cdot [\text{Ethen}]^2 \quad \text{Gleichung 39}$$

$k_{\beta 1}$: Geschwindigkeitskonstante einer β -Hydrideliminierung, die unabhängig von der Ethenkonzentration ist $[\text{s}^{-1}]$

$k_{\beta 2}$: Geschwindigkeitskonstante einer β -Hydrideliminierung, die in erster Ordnung abhängig von der Ethenkonzentration ist $[\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$

k_M : Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion auf das Monomer $[\text{l}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})]$

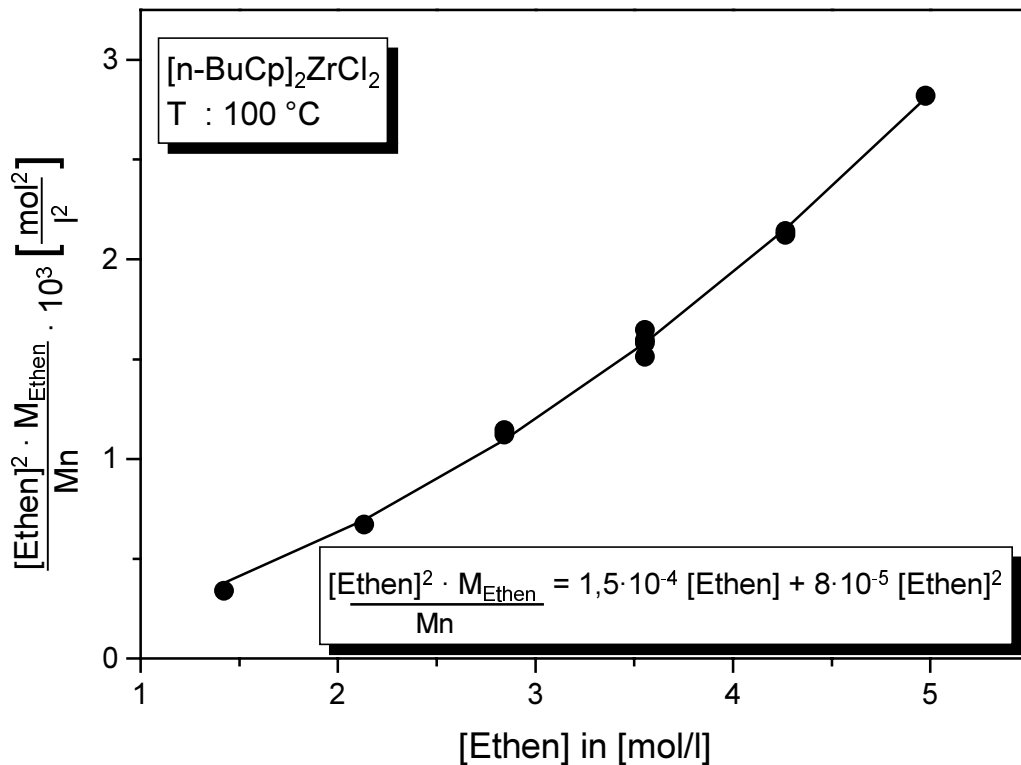
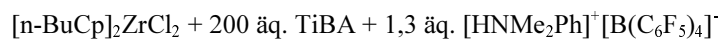


Abbildung 55: Beschreibung des Einflusses der Ethenkonzentration auf das zahlenmittlere Molekulargewicht



$\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Abbildung 55 zeigt, daß die Molekulargewichte mit einer zweiparametrischen Abhängigkeit beschrieben werden können ($k_{\beta 1} = 0$). Die Abbruchreaktion durch β -Hydrideliminierung weist eine Abhängigkeit von der Ethenkonzentration auf. Wird dies berücksichtigt und Gleichung 39 umgeformt, so ergibt sich Gleichung 40. Eine solche Abhängigkeit vom Molekulargewicht wurde bereits von Chien beschrieben.^{*156} Auch Rytter und Ystenes benutzten diesen Ansatz, fanden aber bei Polymerisationen mit dem System $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ keine Abhängigkeit des Molekulargewichts der Polymere von der Ethenkonzentration.^{†188}

$$\frac{M_{\text{Ethen}}}{M_n} = \frac{k_{\beta 2}}{k_p} \cdot \frac{1}{[\text{Ethen}]} + \frac{k_M}{k_p} \quad \text{Gleichung 40}$$

Werden die in Abbildung 55 bestimmten Abbruchgeschwindigkeiten verglichen, ist zu sehen, daß die β -Hydrideliminierung etwa doppelt so oft eintritt als die Übertragungsreaktion auf das Monomer.

Ein Einfluß des Ethendruckes auf die Polydispersität (2,3 bis 2,4) der erhaltenen Polymere konnte nicht festgestellt werden.

6.7.2 Variation des Partialdruckes

Es besteht die Möglichkeit durch Zusatz von Inertgas den Partialdruck des Ethens abzusenken. Hierdurch wird ebenfalls die Konzentration des Ethens in der Flüssigphase verringert. Bei Annahme eines ähnlichen Verhaltens wie bei reinen Ethen/Toluol-Mischungen sollte sich der Partialdruck ebenfalls proportional zur Konzentration des Ethens in der Lösung verhalten. Dies wurde durch Messungen im Bereich zwischen 1 und 7 MPa Ethenpartialdruck bei einem Gesamtdruck von 7 MPa bestätigt (Abbildung 56).

* Bei diesen Untersuchungen wurde eine Reaktionsordnung bezüglich des Ethens von Eins gefunden.

† Variation der Ethenkonzentration erfolgte im Bereich zwischen 0,026 und 0,951 mol/l.

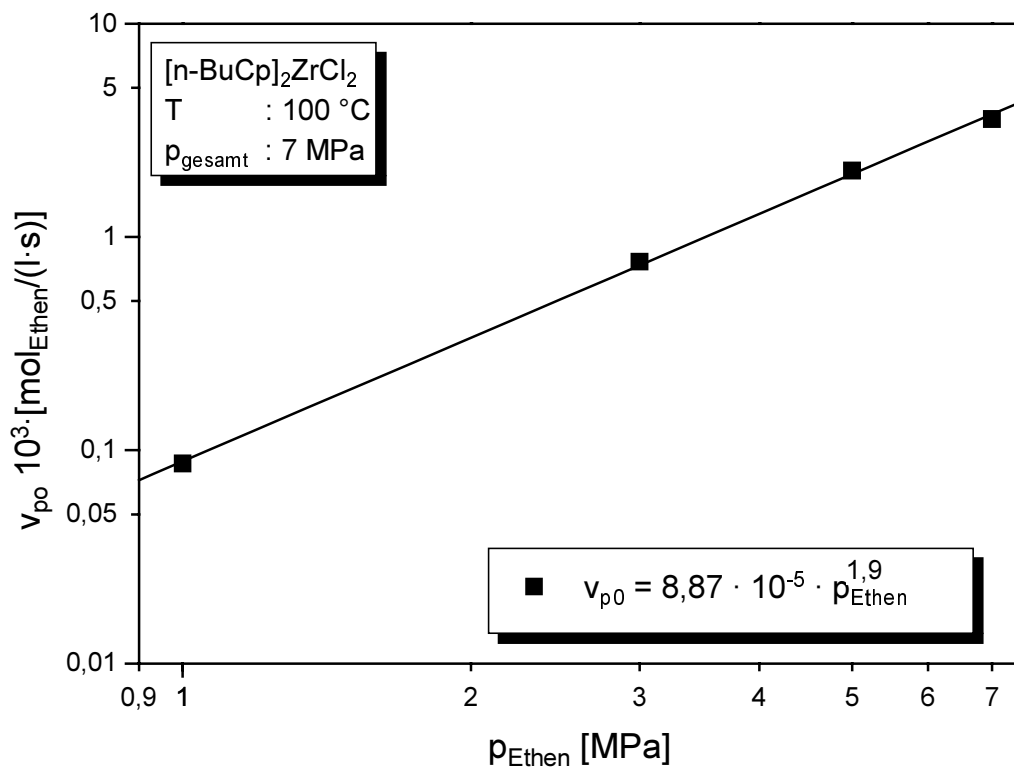
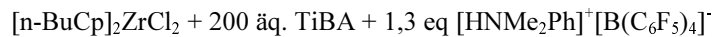


Abbildung 56: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Ethenkonzentration bei Zusatz von Inertgas



$\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $[\text{Zr}] = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ $V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$

Die erhaltenen, zahlenmittleren Molekulargewichte lagen im Bereich zwischen 188.000 und 543.000 g/mol^* und zeigten einen ähnlichen Verlauf, wie die Polymerproben aus den Versuchen der Gesamtdruckvariation. Es konnte kein Einfluß auf die Polydispersitäten (2,2 bis 2,6) * festgestellt werden.

* GPC- Auswertung wurde mit PS-Standards durchgeführt. Die erhaltenen zahlenmittleren Molekulargewichte sind größer als die zahlenmittleren Molekulargewichte der PE-Eichung.

7. Einfluß des Aluminiumalkyls bei der Aktivierung

In diesem Kapitel wird der Einfluß des Aluminiumalkyls auf das Katalysatorsystem untersucht. Hierzu wurde der Anteil des Aluminiumalkyls, der zur *in-situ*-Alkylierung des Metallocendichlorids verwendet wurde, variiert. Das [Al]/[Zr]-Verhältnis betrug 10 bis 200. Die Aluminiumkonzentration im Reaktor wurde bei 1,8 mmol/l_{Reaktor} konstant gehalten. Die Reaktionstemperatur und der Ethendruck wurden in diesen Versuchsreihen auf 100 °C und 7 MPa eingestellt. Die Untersuchungen erfolgten mit den in Abbildung 57 gezeigten Metallocenen.

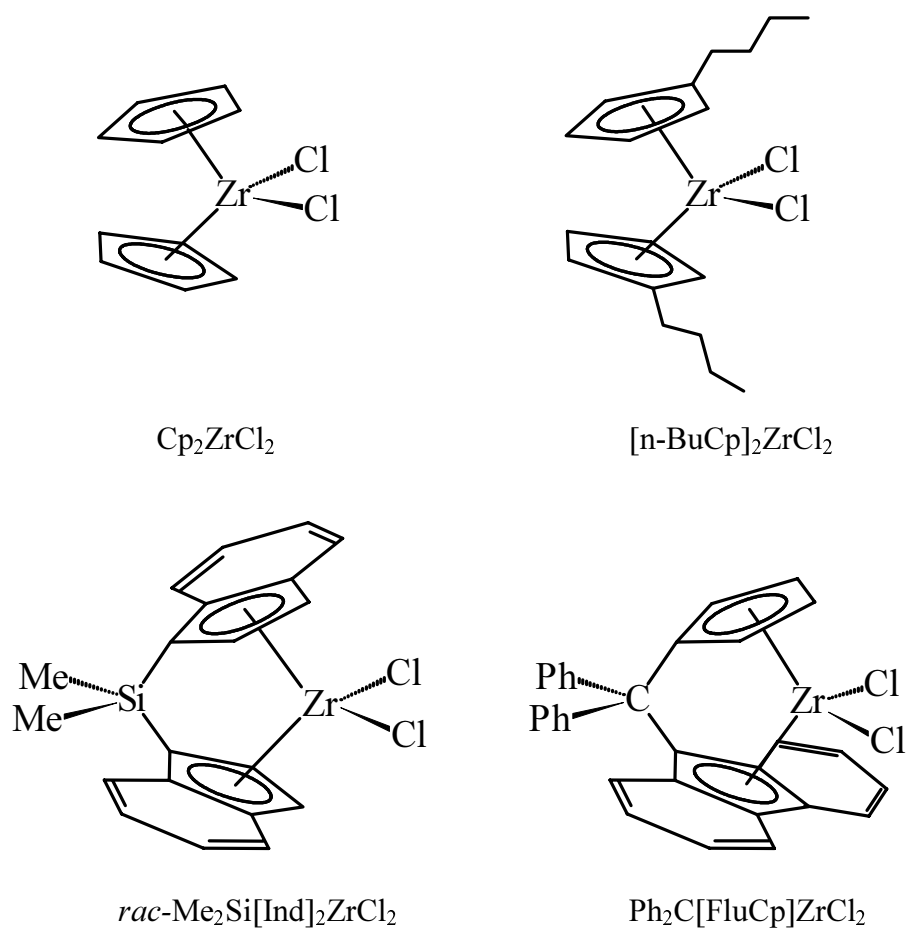


Abbildung 57: Struktur der Metallocene Cp₂ZrCl₂, [n-BuCp]₂ZrCl₂, *rac*-Me₂Si[Ind]₂ZrCl₂ und Ph₂C[FluCp]ZrCl₂

7.1 Polymerisationsergebnisse

Aufgrund unterschiedlicher Aktivitäten der Metallocene war es nicht möglich die Polymerisationen bei einer einheitlichen Metallocenkonzentration durchzuführen. Deshalb wurde für alle Katalysatorsysteme eine individuell optimierte Metallocenkonzentration gewählt.

7.1.1 Einfluß auf die Deaktivierung

Bei allen Katalysatorsystemen war eine geringe Deaktivierung während der Polymerisation zu beobachten. Die Deaktivierungen verliefen alle nach einer Reaktion erster Ordnung. Aus diesem Grund wurde zuerst die Auswirkung des $[Al]/[Zr]$ -Verhältnisses auf die Deaktivierung des Katalysatorsystems untersucht.

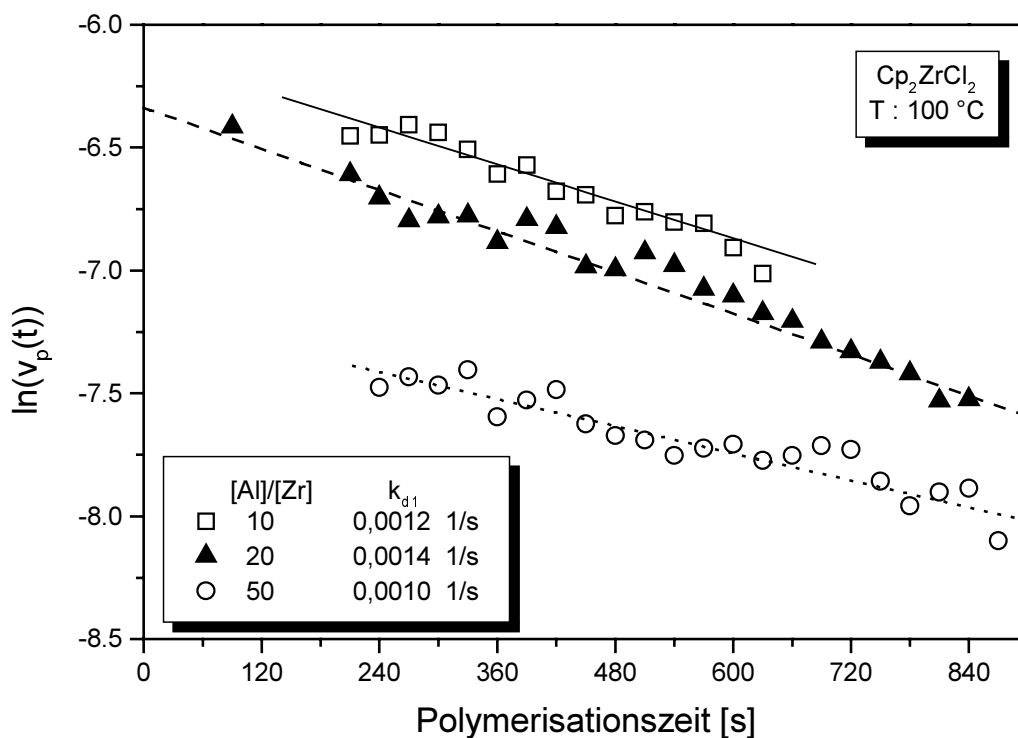
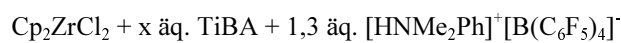


Abbildung 58: Abhängigkeit der Deaktivierungskonstante k_{d1} vom $[Al]/[Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung



$V_R = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $Al = 1 \text{ mmol}$; $[Zr] = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $p = 7 \text{ MPa}$

Bei keinem Katalysatorsystem ließ sich ein Einfluß des $[Al]/[Zr]$ -Verhältnisses auf die Deaktivierungsgeschwindigkeit erkennen. Exemplarisch ist dies in Abbildung 46 an dem Cp_2ZrCl_2 -haltigen Katalysatorsystem gezeigt.

7.1.2 Einfluß auf die Aktivität

Nachdem gezeigt wurde, daß das Aluminiumalkyl in der Katalysatorlösung keinen Einfluß auf die Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies hat, wurden die Auswirkungen auf die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit untersucht.

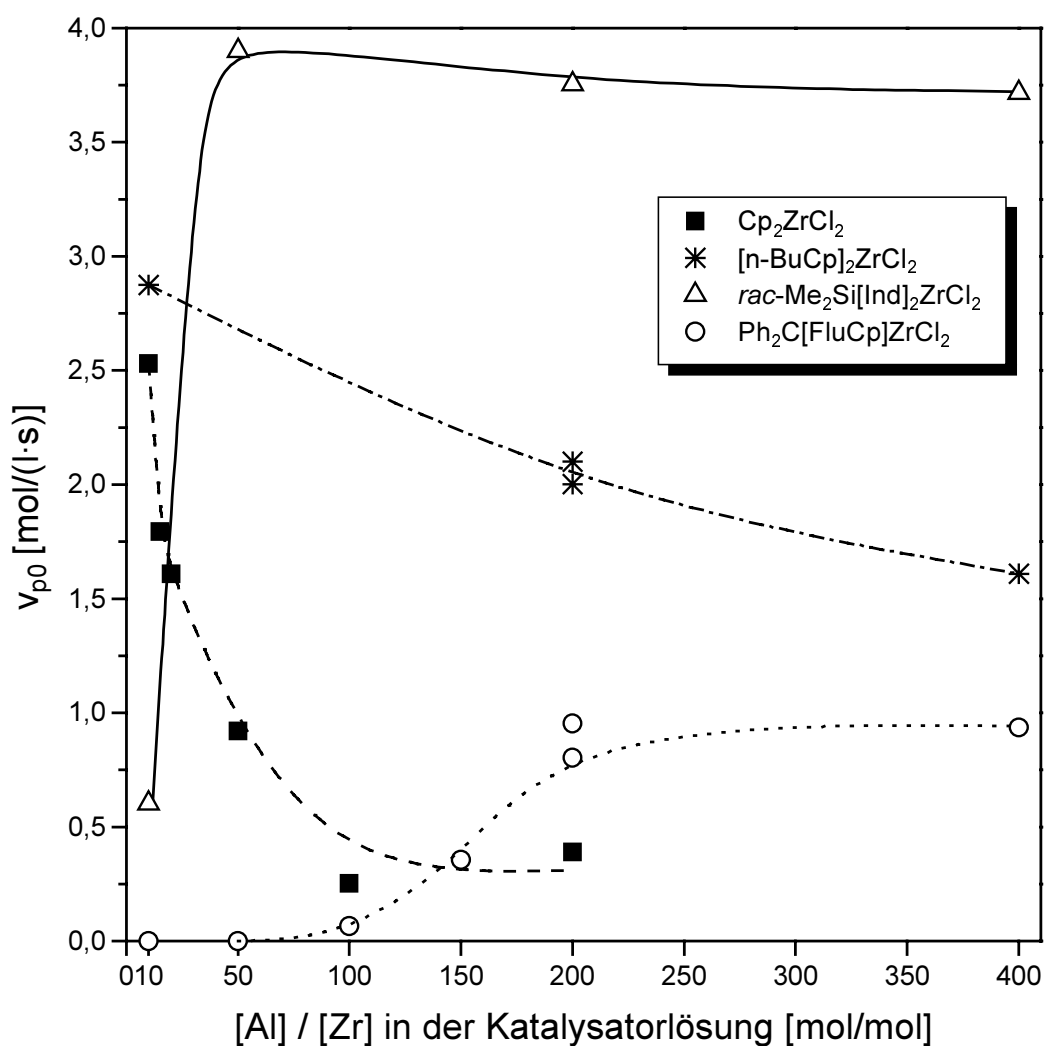


Abbildung 59: Abhängigkeit der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit vom $[Al]/[Zr]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung

Metallocen + x äq. TiBA + 1,3 äq. $[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

$V_{fl} = 275$ ml; $t_p = 15$ min; $Al = 1$ mmol; $p = 7$ MPa; $T = 100$ °C

$[Zr]$: ■ $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l; * $2,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l; Δ $3,5 \cdot 10^{-7}$ mol/l; ○ $4,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l

Abbildung 59 zeigt, daß die Aktivität der einzelnen Katalysatorsysteme stark vom $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung abhängt. Es sind zwei unterschiedliche Verläufe zu erkennen. Die beiden unverbrückten Metallocene Cp_2ZrCl_2 und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ zeigen mit zunehmendem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis eine abnehmende Polymerisationsgeschwindigkeit. Die *ansa*-Metallocene $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$ und *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ zeigen mit zunehmendem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, wobei ab einem gewissen $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis eine weitere Erhöhung des Aluminiumalkylanteils zu keiner weiteren Steigerung führt.

7.1.3 Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung

Der Einfluß des beim Aktivierungsvorgang verwendeten $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere wird in Abbildung 60 gezeigt. Die Auswirkungen auf die Polydispersitäten sind in Abbildung 61 dargestellt.

Bei den Metallocenen *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$ und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ ist nahezu kein Einfluß des $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die zahlenmittleren Molekulargewichte und die Polydispersitäten erkennbar.* Da das Molekulargewicht durch die sterischen und elektronischen Bedingungen am polymerisationsaktiven Zentrum bestimmt wird, ist davon auszugehen, daß die Eigenschaften der polymerisationsaktiven Zentren nicht vom $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung beeinflusst werden. Dies bedeutet, daß bei diesen Metallocenen während der Polymerisation wahrscheinlich jeweils die gleiche Spezies aktiv ist.¹³⁷

Eine Ausnahme bilden die Polymere des Cp_2ZrCl_2 . Die zahlenmittleren Molekulargewichte M_n dieser Polymere liegen zwischen 100.000 und 140.000 g/mol. Die Polydispersitäten der Polymere steigen mit zunehmendem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis an.

* Die Streuung der Meßwerte liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit.

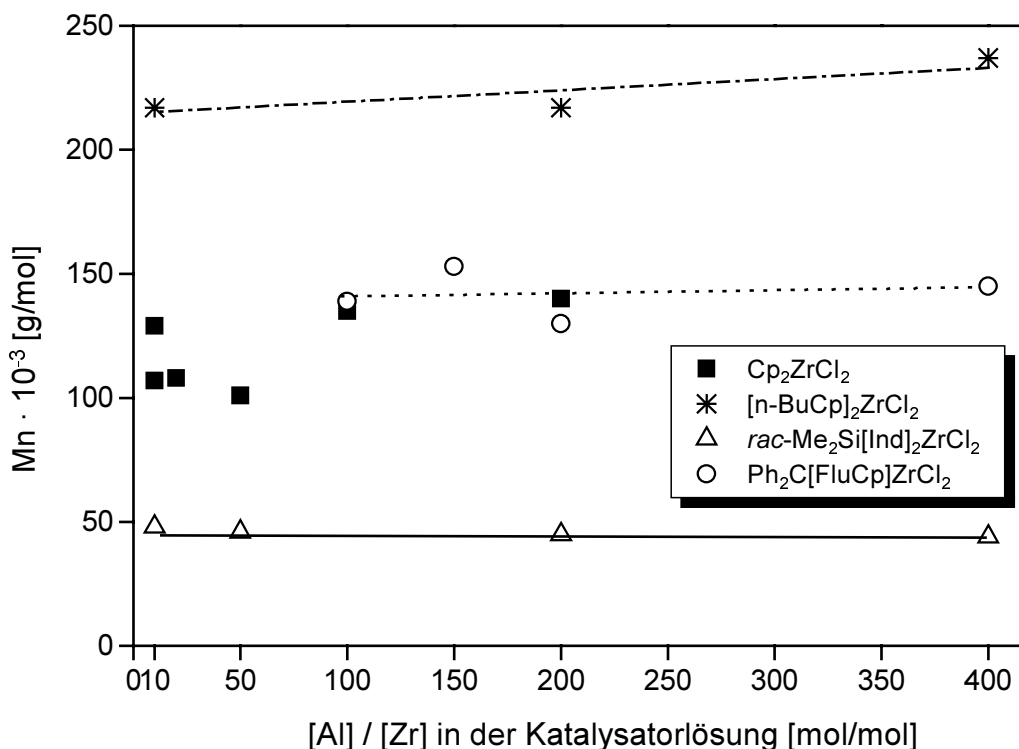


Abbildung 60: Abhängigkeit des zahlenmittleren Molekulargewichts vom

[Al]/[Zr]-Verhältnis in der Katalysatorlösung

Metalocen + x äq. TiBA + 1,3 äq. [HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

V_{fl} = 275 ml; t_p = 15 min; Al = 1 mmol; p = 7 MPa; T = 100 °C

[Zr] : ■ 7 · 10⁻⁷ mol/l; * 2,3 · 10⁻⁷ mol/l; Δ 3,5 · 10⁻⁷ mol/l; ○ 4,7 · 10⁻⁷ mol/l

GPC-Messung mit PE-Standards

Bei höheren [Al]/[Zr]-Verhältnissen konnten bei Polymerisationen mit Cp₂ZrCl₂ nur geringe Mengen an Polymer erhalten werden. Wird die verringerte Polymermenge durch eine Abnahme der Konzentration an aktiven Zentren in der Reaktionslösung verursacht, so könnte eine verbreiterte Molekulargewichtsverteilung der Polymere durch weitere, ebenfalls im Katalysatorsystem vorhandene Spezies hervorgerufen werden.* Diese Verbindungen liegen üblicherweise in sehr geringen Konzentrationen vor und tragen dadurch sehr wenig zur Bildung des Polymers bei. Sinkt die Konzentration der ansonsten aktiven Spezies stark ab, so wird der Polymeranteil, der durch andere aktive Spezies gebildet wird, größer. Dies kann zu erhöhten Polydispersitäten und zu breiteren Molekulargewichtsverteilungen mit veränderten zahlenmittleren Molekulargewichten führen.

* Hinweise auf weitere Spezies konnten aus NMR-Untersuchungen von Götz erhalten werden.¹³⁴

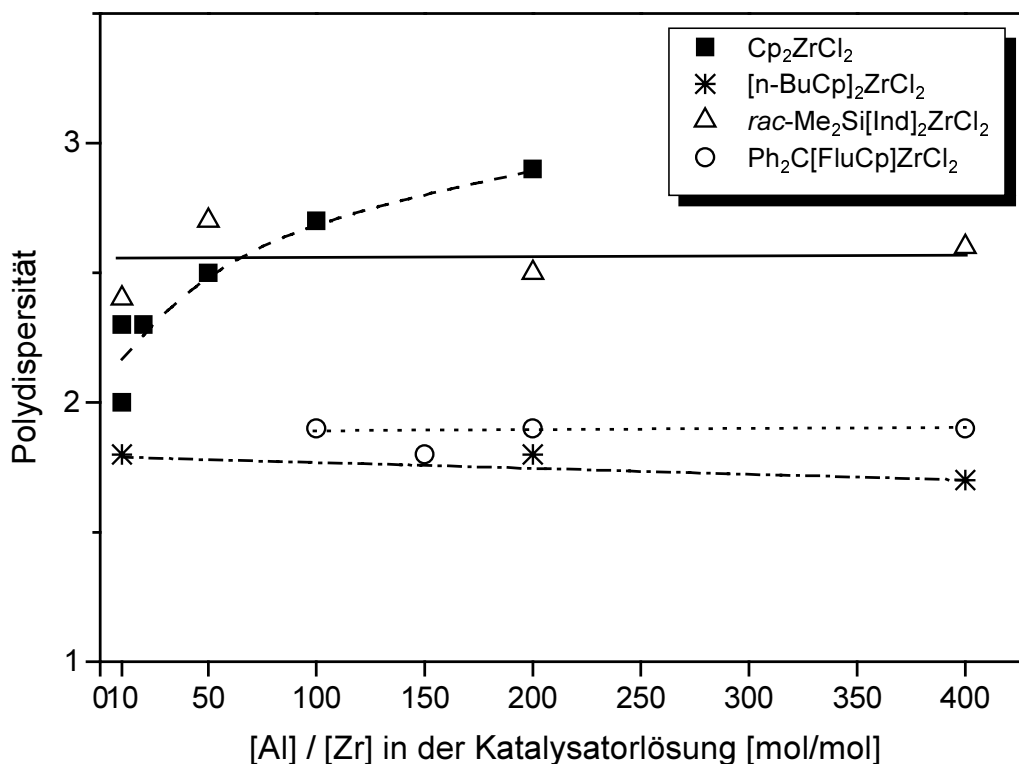


Abbildung 61: Abhängigkeit der Polydispersität vom $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis in der Katalysatorlösung

Metallocen + x äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $p = 7 \text{ MPa}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{Zr}]$: ■ $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; * $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; Δ $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; ○ $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

GPC-Messung mit PE-Standards

7.1.4 Diskussion zum Einfluß des Aluminiumalkylverhältnisses

Im folgenden Kapitel wird die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis bei Katalysatorsystemen auf Basis unverbrückter Metallocene und das völlig andere Polymerisationsverhalten der *ansa*-Metallocen enthaltenden Katalysatorsysteme diskutiert.

Die Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten der Polymere zeigen keine Abhängigkeit vom $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis. Dies kann als Hinweis dafür dienen, daß die Polymerisation jeweils an den gleichen polymerisationsaktiven Spezies stattfindet.¹³⁷ Aus diesem Grund sollte die Ursache für die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis eine Än-

derung der Anzahl polymerisationsaktiver Zentren sein. Diese Änderung kann nicht durch Deaktivierungsreaktionen während der Polymerisation hervorgerufen werden, da die Geschwindigkeit der Deaktivierung unabhängig vom $[Al]/[Zr]$ -Verhältnis ist (Seite 92). Eine solche Änderung kann nur durch Reaktionen, die vor Polymerisationsbeginn stattfinden, verursacht werden.

Für die Abnahme der Polymerisationsaktivität mit zunehmendem $[Al]/[Zr]$ -Verhältnis könnte eine Reaktion des Aluminiumalkyls mit dem Aktivator verantwortlich sein. Diese Reaktion konnte bei der Umsetzung des Aktivators $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ mit TiBA beobachtet werden (Abbildung 62). Zum einen vermindert diese Reaktion die Effektivität des Aktivators, zum anderen können die entstandenen Aluminiumverbindungen durch Übertragung von Arylliganden auf die Metallocene zur Bildung einer arylsubstituierten Metallocenspezies führen (Abbildung 62). Diese arylsubstituierten Spezies weisen nach Aktivierung eine verminderte Polymerisationsaktivität auf.¹⁸²

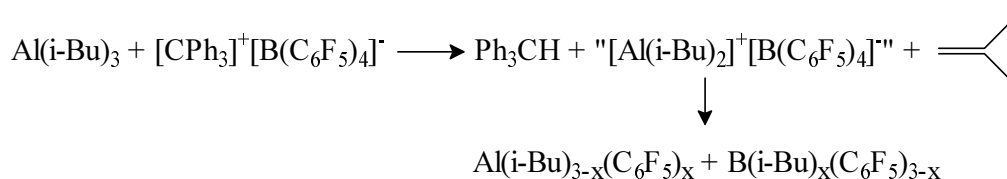


Abbildung 62: Reaktion von TiBA mit $[CPh_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ ¹⁸²

R = Alkyl oder Cl, Cp' = η^5 -gebundener Ligand

Im Gegensatz dazu ist aber auch die stabilisierende Wirkung von Aluminiumalkylen auf die Metallocenkationen bekannt. Einerseits fangen Aluminiumalkyle Verunreinigungen ab (Kapitel 6.4), andererseits führt die Bildung von Addukten in Form heterodinuclearer Komplexe zu einer Stabilisierung der Metallocenkationen (Abbildung 67, Seite 102). Solche Addukte verringern bei niedrigen Temperaturen die Zahl der polymerisationsaktiven Spezies in der Lösung. Bei den höheren Temperaturen im Reaktor wird das Gleichgewicht zwischen Addukt und

dissoziierten Spezies wieder auf die Seite der dissoziierten, polymerisationsaktiven Spezies verschoben.^{111, 162}

Im katalytisch aktiven Katalysatorsystem ist neben den bisher besprochenen Verbindungen auch Diisobutylaluminiumhydrid und Isobuten enthalten. Von Isobuten ist bekannt, daß es mit Metallocenkationen Allylkomplexe bilden kann (Abbildung 42, Seite 69). Solche Allylkomplexe wurden von Teuben als Deaktivierungsreagenzien diskutiert.¹⁶⁸

Zur Bestätigung bzw. Widerlegung dieser Erklärungsansätze oder zur Aufklärung anderer Ursachen wurden weitere Polymerisationen mit dem *ansa*-Metallocen $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$ durchgeführt.

7.2 Einfluß von Diisobutylaluminiumhydrid und Isobuten bei der Aktivierung von $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$

Isobuten und Diisobutylaluminiumhydrid (DiBAH) sind aufgrund einer Gleichgewichtsreaktion, in dem sie sich mit TiBA befinden, stets in der Katalysatorlösung und im Reaktor vorhanden (Abbildung 63).^{189, 190} Die Konzentration beider Substanzen steigt mit zunehmender TiBA-Konzentration an. Daneben kann Isobuten im Reaktor durch die Gleichgewichtsreaktion von TiBA mit Ethen freigesetzt werden (Abbildung 36, Seite 63). Dies kann zu Isobutenüberschüssen von bis zu 50.000 Äquivalenten pro Zirkonatom führen (im Reaktor sind maximal $[\text{Isobuten}]/[\text{Ethen}] = 1,4/1.000$). In diesem Abschnitt wird untersucht, ob eine der beiden Substanzen einen Einfluß auf die Aktivierung des Metallocendichlorids ausübt.

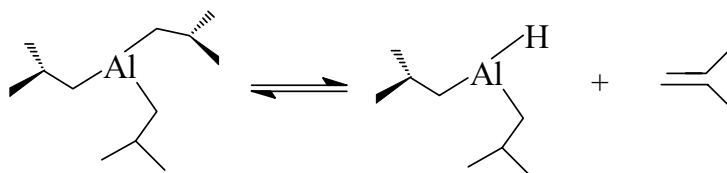


Abbildung 63: Gleichgewicht zwischen TiBA, DiBAH und Isobuten

Dazu wurde jeweils eine der beiden Substanzen dem Katalysatorsystem $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ zugesetzt und mit der resultierenden Katalysatorlösung Polymerisationen durchgeführt. Die Zugabe erfolgte gleichzeitig mit der Zugabe des Aluminiumalkyls zum Metallocendichlorid. Es wurden Versuche bei $[\text{TiBA}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 50 und 200 durchgeführt.

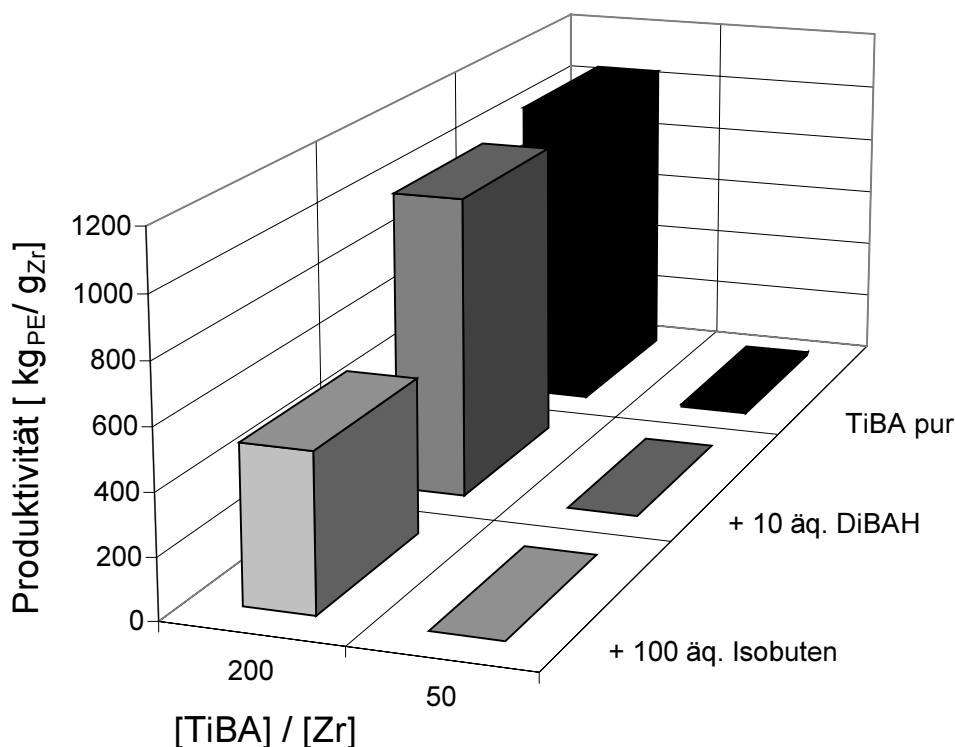
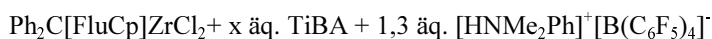


Abbildung 64: Einfluß von DiBAH und Isobuten auf die Produktivität



$$V_{\text{II}} = 275 \text{ ml}; t_p = 15 \text{ min}; p = 7 \text{ MPa}; T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$[\text{Zr}] = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}; \text{Al} = 1 \text{ mmol}$$

Abbildung 64 zeigt, daß beide Komponenten keine aktivitätssteigernden Eigenschaften besitzen. Bei Zugabe von Isobuten zur polymerisationsaktiven Katalysatorlösung ist sogar ein negativer Einfluß auf die Polymerisation zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für den negativen Einfluß des Isobutens auf die Polymerisation ist die Bildung von Allylkomplexen mit Metallocenkationen. Solche Allylkomplexe wurden bereits von Teuben als Deaktivierungsreagenzien bei niedrigen Temperaturen diskutiert (Seite 69).¹⁶⁸ In der Propenpolymerisation wurden Allylverbindungen bei der Bildung von *schlafenden Zentren* beobachtet. Diese konnten durch die Zugabe von Wasserstoff reaktiviert werden.^{169, 170} Demgegen-

über zeigte Erker, daß auch mit allylkoordinierten Verbindungen Insertionen beobachtet werden können.¹⁹¹ Die η^3 -gebundenen Allyle müssen sich allerdings vor der Insertion des Ethens in η^1 -gebundene Allylverbindungen umwandeln.¹⁹²

7.3 Stabilisierung der polymerisationsaktiven Spezies durch Aluminiumalkyle am Beispiel der Aktivierung des $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$

Möglicherweise wird der hohe Überschuß an Aluminiumalkyl bei der Aktivierung des Metallocens $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$ zur Stabilisierung der Metallocenkationen benötigt. Um dies zu überprüfen wurden mehrere Versuche durchgeführt.

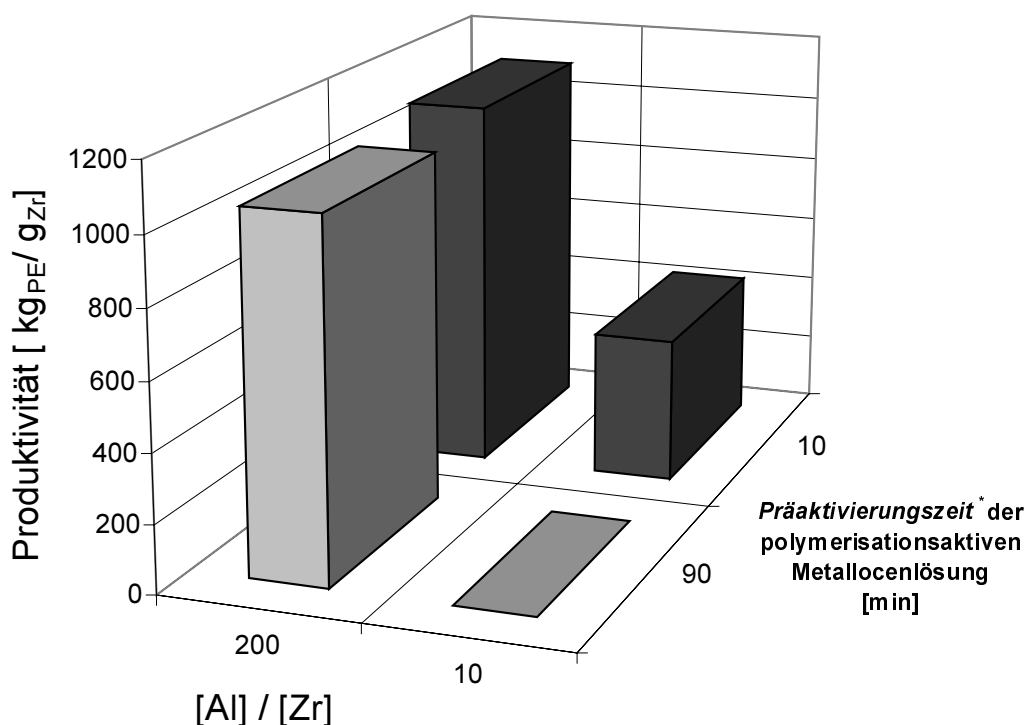
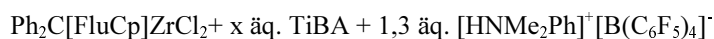


Abbildung 65: Einfluß der *Präaktivierungszeit** der Katalysatorlösung auf die Produktivität



$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{Zr}] = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$

* Zeitraum zwischen Erzeugung einer polymerisationsaktiven Lösung und dem Start der Polymerisation.

Zunächst wurde die Zeit zwischen Aktivierung und Polymerisation variiert (*Präaktivierungszeit*). In Abbildung 65 sind Versuche mit $[\text{TiBA}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 10 und 200 bei *Präaktivierungszeiten* von 10 und 90 Minuten dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Produktivitäten bei hohen Aluminiumalkylverhältnissen wenig durch die *Präaktivierungszeit* beeinflusst wurden. Bei $[\text{TiBA}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnissen von 10 war es demgegenüber nur bei kurzen *Präaktivierungszeiten* möglich Polymerisationen durchzuführen, bei längeren *Präaktivierungszeiten* konnte keine Polymerisation beobachtet werden. Diese Versuche belegen, daß zur Bildung einer polymerisationsaktiven Spezies kein hoher Überschuß von Aluminiumalkyl erforderlich ist. Um hohe Produktivitäten bei längeren *Präaktivierungszeiten* zu erhalten waren hohe Überschüsse an TiBA nötig. Diese Beobachtung könnte durch eine stabilisierende Wirkung des Aluminiumalkyls erklärt werden.

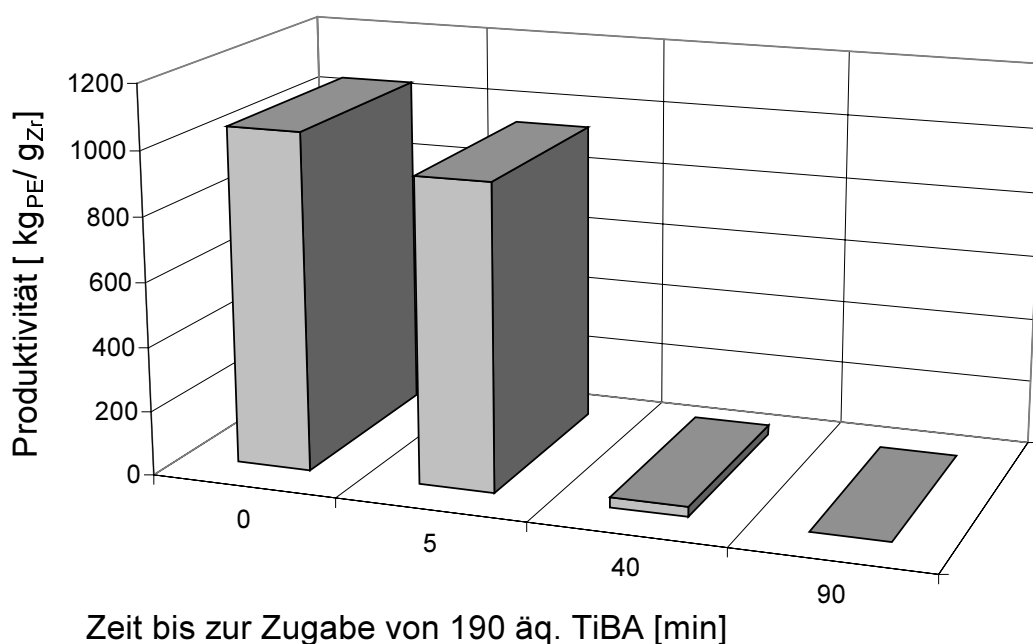
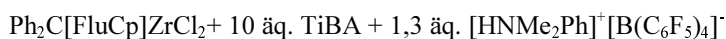


Abbildung 66: Stabilisierung der polymerisationsaktiven Katalysatorlösung durch nachträgliche Zugabe von 190 äq. Aluminiumalkyl*



$V_{\text{II}} = 275 \text{ ml}$; $t_{\text{p}} = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{Zr}] = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; Al 1 mmol

* Das Metallocendichlorid wurde mit 10 äq. TiBA umgesetzt und nach 30 Minuten aktiviert. Anschließend wurden nach unterschiedlichen Zeiten 190 äq. TiBA zugegeben.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob die bei einem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis von 10 erhaltenen polymerisationsaktiven Spezies durch anschließende Zugabe von TiBA stabilisiert werden können. Hierzu wurde die Katalysatorlösungen mit einem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis von 10 aktiviert und anschließend mit weiteren 190 Äquivalenten TiBA umgesetzt. Die Zugabe dieser 190 Äquivalente erfolgte nach unterschiedlichen Zeiten. Die Ergebnisse dieser Versuche mit *Präaktivierungszeiten* von bis zu 90 Minuten sind in Abbildung 66 dargestellt.

Aus Abbildung 66 geht hervor, daß bei rascher, nachträglicher Zugabe von Aluminiumalkyl hohe Aktivitäten erzielt werden. Wird der Zeitraum zwischen Aktivierung der Katalysatorlösung und nachträglicher Zugabe des TiBAs größer, nimmt die Polymerisationsaktivität ab. Dies deutet ebenfalls auf eine stabilisierende Wirkung des Aluminiumalkyls hin.

Eine mögliche Erklärung für die Stabilisierung kann die Bildung von Addukten des Aluminiumalkyls mit dem Metallocenkation sein. Die Ausbildung von heterodinuclearen Komplexen wurde von Bochmann bei unterschiedlichen kationischen Metallocenkomplexen beobachtet. In diesen Addukten ist die freie Koordinationsstelle durch einen Liganden des Aluminiumalkyls besetzt und damit vor Nebenreaktionen geschützt. Daneben ist die positive Ladung delokalisiert, wodurch die Komplexe weniger reaktiv gegenüber Verunreinigungen sind. Die Addukte sind zwar nicht polymerisationsaktiv, bei den höheren Temperaturen in der Polymerisation ist aber das Gleichgewicht zwischen Addukten und dissoziierten Spezies auf die Seite der dissoziierten Spezies verschoben.^{111, 162}

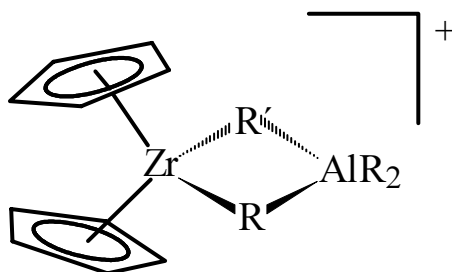


Abbildung 67: Heterodinucleares Kation^{111, 162}

(Addukt aus Metallocenkation und Aluminiumalkyl)

R, R' = Alkylgruppen

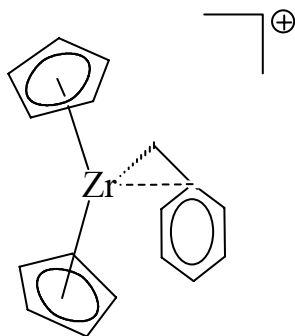
8. Neue Metallocene in der Mitteldruckpolymerisation

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Polymerisationsbedingungen und die Metallocenaktivierung optimiert wurden, wird in diesem Kapitel die Synthese und Polymerisation neuer thermostabiler Katalysatorsysteme für den technischen Einsatz beschrieben. Da die Metallocene vor allem auch zur Synthese von Polymeren mit hohen Molekulargewichten geeignet sein sollen, wurden silylverbrückte Metallocene als Zielmoleküle ausgewählt. Unverbrückte Metallocene weisen im Gegensatz zu den verbrückten Metallocenen mit zunehmender Temperatur eine drastischen Abnahme der Molekulargewichte der erzeugten Polymere auf.^{193, 194, 195}

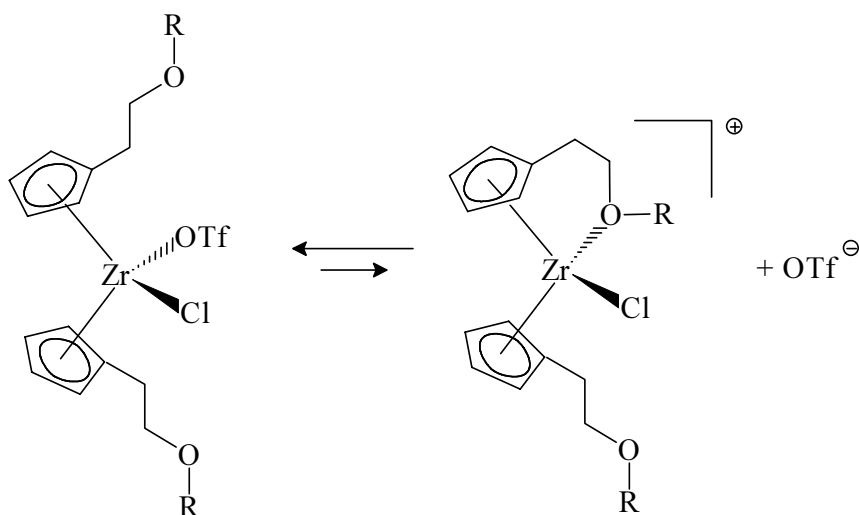
8.1 Donorfunktionalisierte Metallocene

Bei Variation des Ligandengerüsts der Metallocene wirken sich sowohl sterische als auch elektronische Effekte auf die Polymerisationseigenschaften der Metallocene aus. Die sterischen Effekte beeinflussen vorwiegend die Stereoselektivität der Polymerisation prochiraler Monomere. Elektronenziehende und -schiebende Liganden beeinflussen demgegenüber die Lewis-Acidität des Metallzentrums. Diese sollte entscheidend für die Aktivität und auch die Stabilität des Metallocens sein.

Als Ausgangspunkt zur Entwicklung von thermostabilen Metallocenen dienten die Ergebnisse von Marks und Bochmann, die zeigten, daß zur Stabilisierung von Metallocenen ein „...gewisser Grad an Koordination...“ erforderlich ist.^{78, 79, 166} Die Koordination von Elektronendonoren soll diesen „...gewissen Grad an Koordination...“ verursachen, wodurch die Temperaturempfindlichkeit der polymerisationsaktiven Spezies gesenkt wird. Dies belegte Bochmann an einem Benzylkomplex in dem der Phenylring an das Zentralatom koordiniert ist (Abbildung 68).⁷⁸ Andererseits bewirkt eine zu starke Koordination des Donorliganden eine Senkung der Polymerisationsaktivität.^{20, 33, 37} Gesucht sind also temperaturstabile Metallocene, die eine ausreichende Aktivität aufweisen.

Abbildung 68: Kationischer Benzylkomplex⁷⁸

Aus diesen Gründen wurden in letzter Zeit häufiger Metallocene mit Lewisbase-Funktionen dargestellt. Dies geschah sowohl in Form von Sandwich- als auch in Form von Halbsandwichverbindungen. Als Donoren wurden hierbei zumeist Stickstoff und seltener Sauerstoff verwendet, die häufig in eine Seitenkette an den Cyclopentadienylrest gebunden sind.^{196, 197, 198, 199, 200} Jutzi konnte in Sandwichverbindungen eine intramolekulare Koordination eines Stickstoffliganden an das Zentralmetall nachweisen.^{196, 201} Die Koordination eines Sauerstoffatoms konnte in neutralen Komplexen nicht beobachtet werden.²⁰² Demgegenüber wurde die Koordination eines Sauerstoffdonors an das Metallzentrum in einem kationischen Komplex von Zeijden gefunden.^{203, 204}

Abbildung 69: Koordination eines Sauerstoffdonors an ein Metallocenkation²⁰³

8.2 Synthese donorfunktionalisierter *ansa*-Metallocene

8.2.1 Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17**

Es wurde ein symmetrisch substituiertes Metallocen mit einem Sauerstoffatom als Donor dargestellt. Als Sauerstoffdonor wurde eine Methoxygruppe gewählt. Da der Sauerstoff die Möglichkeit zur Koordination an das Metallzentrum besitzen soll, mußte für das Molekül eine entsprechende Geometrie gewählt werden. Anhand von Berechnungen mit einem Molecular-Modelling-Programm wurde für den Sauerstoffdonor eine Position in δ -Stellung zum Silicium als günstig gefunden.²⁰⁵ Als Ligand wurde ein Methylanisol gewählt. Durch den aromatischen Ring wurde eine starre Geometrie vorgegeben, die eventuell die Koordination des Donors an das Zirkonzentrum erleichtert.

Da an 2-Methylanisol **1** keine selektive Deprotonierung der Methylgruppe möglich ist, wurde 2,6 Dimethylanisol **2** als Ligand ausgewählt.²⁰⁶

Die Synthese erfolgte nach dem in Abbildung 70 ausgeführten Synthesepplan. Ausgehend von 2,6 Dimethylanisol **2** wurden Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** als Zwischenverbindungen erhalten.

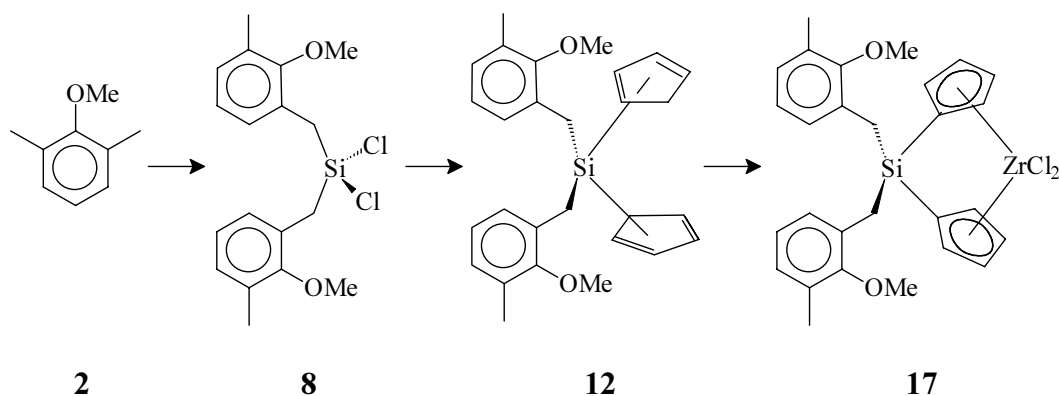


Abbildung 70: Synthesepplan zur Darstellung von [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17**

8.2.1.1 Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan 8

Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** wurde aus 2,6-Dimethylanisol **2** durch Deprotonierung mit Butyllithium **3** in Anwesenheit von N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) **4** und anschließender Umsetzung der Lithiumverbindung **5** mit Siliciumtetrachlorid **7** dargestellt.

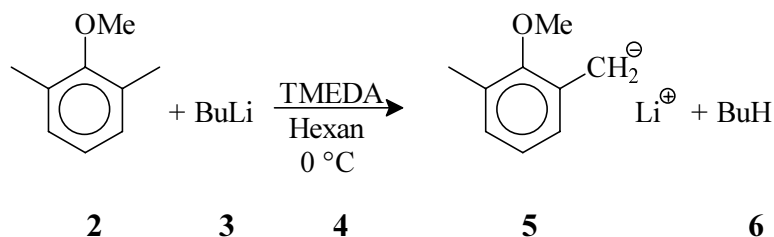


Abbildung 71: Deprotonierung von 2,6-Dimethylanisol **2**

Zur Erzeugung des Lithiumsalzes **5** aus 2,6-Dimethylanisol **2** war es notwendig TMEDA **4** zuzugeben.²⁰⁷ TMEDA **4** verstärkt die Wirkung der Base Butyllithium **3** und macht hierdurch eine Erzeugung der Verbindung **5** möglich.²⁰⁸

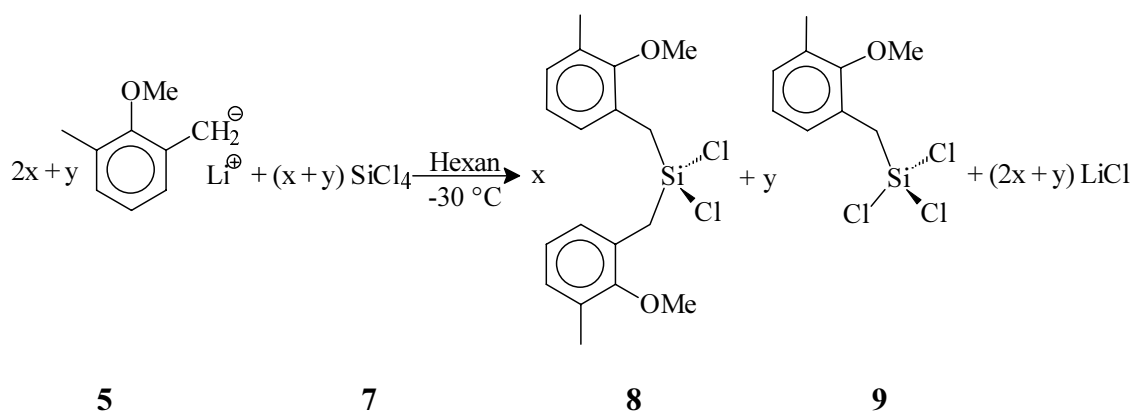


Abbildung 72: Darstellung von Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8**

Die selektive Erzeugung von mono-, di- oder trisubstituierten Chlorsilanen ist schwierig, da die mono-, di- oder trisubstituierten Silane schneller weiterreagieren als das Siliciumtetrachlorid. Dies beruht darauf, daß im ersten Schritt der Reaktion aus dem Siliciumtetrachlorid durch den Angriff eines Nucleophils eine pentakoordinierte Spezies gebildet wird. Diese pentakoordinierte Spezies ist reaktiver

als die Ausgangsverbindung und geht nach Substitution des ersten Chlorliganden leicht weitere Substitutionsreaktionen ein.²⁰⁹ So entstehen bei diesen Synthesen Gemische der unterschiedlich substituierten Silane. Dies macht eine Trennung notwendig.

Bei der vorgestellten Synthese wird ein Substanzgemisch aus mono- **9** und disubstituiertem Silan **8** erhalten. Nach einer destillativen Auftrennung liegt Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** rein als hellgelbes, zähflüssiges Öl vor.

8.2.1.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12**

Durch Umsetzung von Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienyllithium **11** konnte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** dargestellt werden.

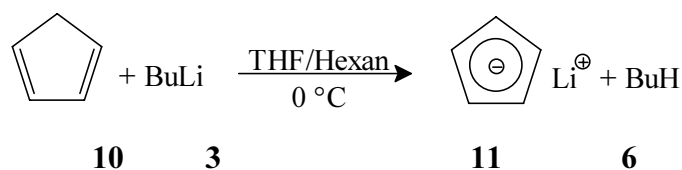


Abbildung 73: Deprotonierung von Cyclopentadien **10**

Cyclopentadienyllithium **11** wurde durch Deprotonierung von Cyclopentadien **10** mit Butyllithium **3** dargestellt.

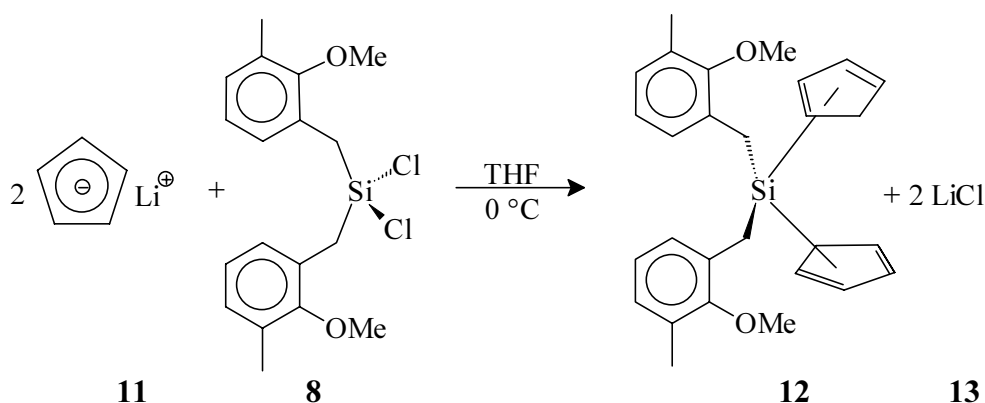


Abbildung 74: Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12**

Die erhaltene Verbindung **12** zeigt im NMR-Spektrum breite Signale (Kapitel 11.4.2). Es werden mehrere Signale für jede einzelne Gruppe im NMR-Spektrum gefunden. Dies ist auf Umlagerung der Protonen des Cyclopentadienylliganden zurückzuführen. Diese 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung führt zu mehreren isomeren Verbindungen. Im Falle des symmetrisch substituierten Silans **12** können 6 Isomere vorliegen, im Falle des unsymmetrisch substituierten Silans **21** (Kapitel 8.2.2.2) sind 9 Isomere möglich.²¹⁰

8.2.1.3 [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17**

Durch Deprotonierung der Cyclopentadienylliganden mit Kaliumhydrid **14** von Bis(η⁵-cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** wurde das Dianion **15** erzeugt, welches nach Umsetzung mit Bis(tetrahydrofuran)zirkoniumtetrachlorid **16** das gewünschte [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17** lieferte.

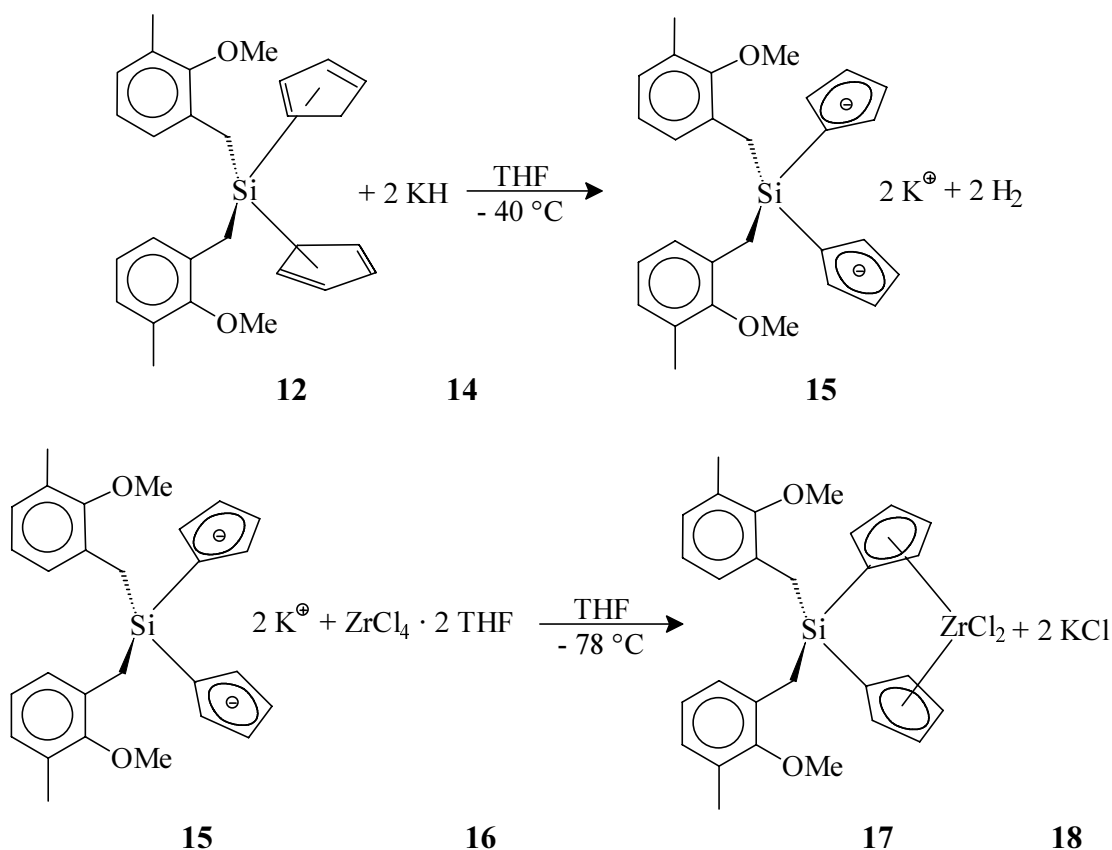


Abbildung 75: Darstellung von [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17**

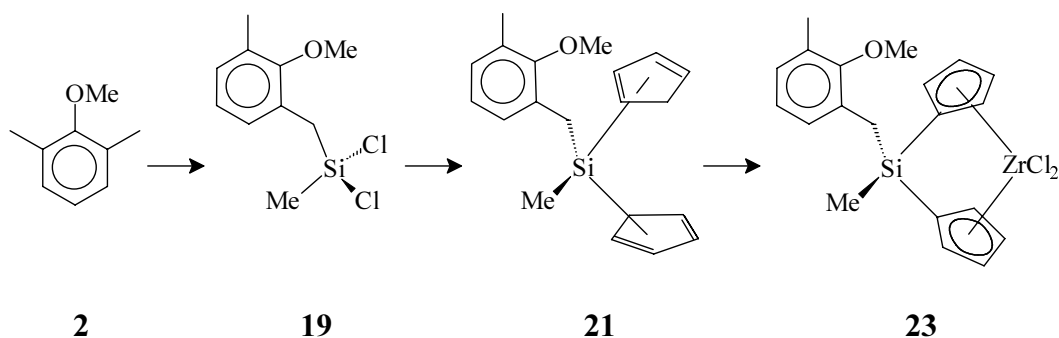
Bei der Synthese wurde Kaliumhydrid **14** anstelle des Butyllithium **3** als Base verwendet, da mit Butyllithium **3** Nebenreaktionen eintreten können. Butyllithium **3** wirkt nicht nur als starke Base, sondern auch als starkes Nucleophil. So ist es z. B. in der Lage Phenylliganden, die an das Silicium gebunden sind, zu substituieren.²¹¹ Daneben können bei Einsatz von Kaliumhydrid **14** Überschüsse an Deprotonierungsmittel vermieden werden, die in der zweiten Stufe der Reaktion zu Nebenreaktionen führen könnten. Im Gegensatz zum Butyllithium **3** ist Kaliumhydrid **14** nicht in THF löslich und kann somit leicht vor der zweiten Reaktionsstufe aus dem Reaktionsgeschehen entfernt werden. In dieser wird der THF-Komplex des Zirkoniumtetrachlorids **16** eingesetzt, da dieser Komplex in Form diskreter Moleküle vorliegt, die eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem kantenverknüpften Zirkoniumtetrachlorid aufweisen.²⁷

Das erhaltene Metallocendichlorid **17** weist keine signifikante Verschiebung der NMR-Signale der Methoxygruppe gegenüber den Verbindungen **8** und **12** auf (Kapitel 11.4). Dies deutet darauf hin, daß die Methoxygruppe im gelösten Metallocendichlorid nicht an das Zentralmetall koordiniert ist.²¹² Es erlaubt allerdings keine Aussage darüber, ob im Metallocenkation eine Koordination vorliegt.²⁰³

8.2.2 Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)-methylsilylzirkoniumdichlorid [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**

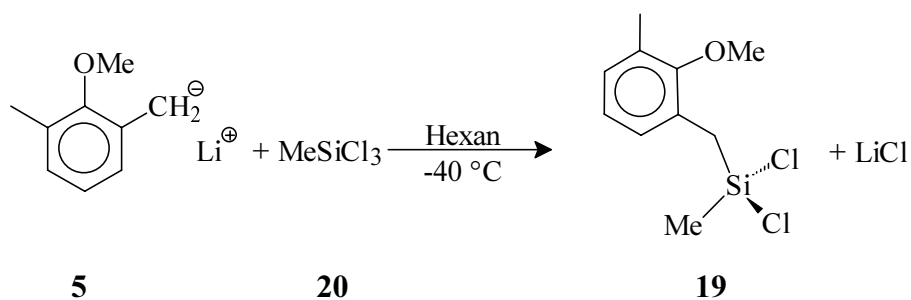
Zum Vergleich mit dem symmetrisch substituierten Metallocen **17** wurde ein analoges, unsymmetrisch substituiertes Metallocen synthetisiert. Formal wurde hierbei ein Donorsubstituent am Silicium durch eine Methylgruppe ersetzt.

Auch experimentell war die Synthese, deren Ablauf in Abbildung 76 dargestellt ist, der Synthese des Metallocens **17** sehr ähnlich (Kapitel 8.2.1). Wiederum erfolgte die Darstellung ausgehend von Dimethylanisol **2**. Über (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19** und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21** wurde das gewünschte [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23** erhalten.

Abbildung 76: Synthesepfad zur Darstellung von $[(2\text{-MeO-3-Me)Bz}]_2\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23**

8.2.2.1 (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19**

(2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19** wurde durch Umsetzung von Trichlormethylsilan **20** mit der Lithiumverbindung **5** (Kapitel 8.2.1.1) erzeugt.

Abbildung 77: Darstellung von (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19**

Bei dieser Synthese wurde, entsprechend der Darstellung des Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** (Kapitel 8.2.1.1), ein Gemisch unterschiedlicher Silane erhalten. Diese konnten destillativ getrennt werden.

8.2.2.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21**

Durch Umsetzung von (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19** mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienyllithium **11** (Kapitel 8.2.1.2) konnte Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21** dargestellt werden

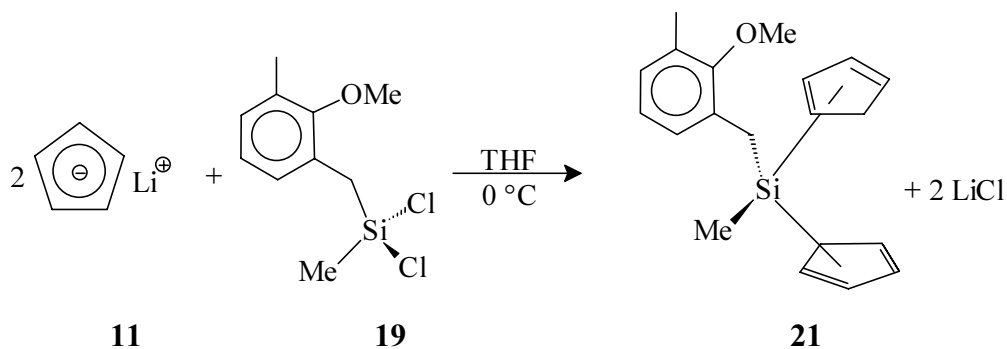
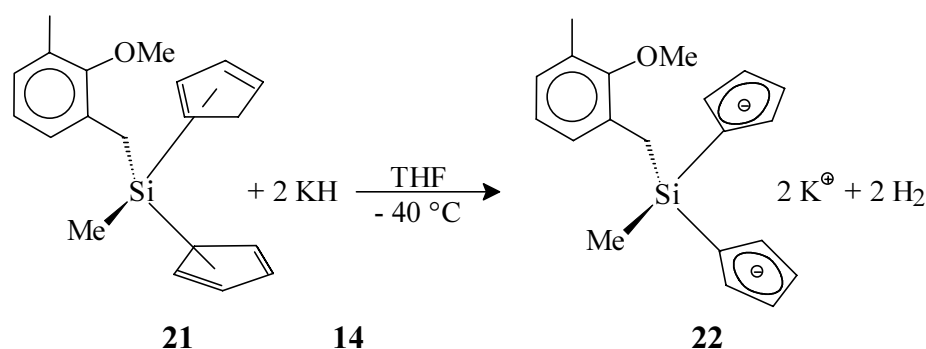


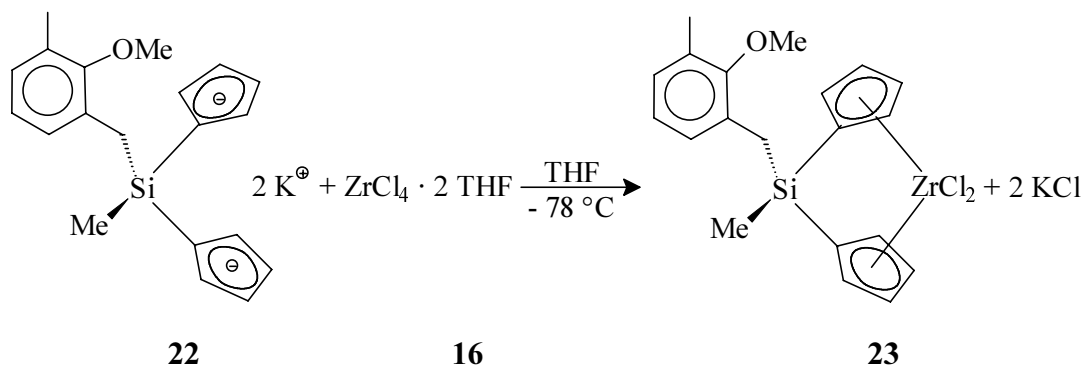
Abbildung 78: Synthese von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21**

Aufgrund von 1,5-sigmatroper Verschiebungen der Wasserstoffatome des Cyclopentadienylliganden können bis zu 9 isomere Verbindungen vorliegen.²¹⁰ Dies führte zu breiten Signalen im NMR-Spektrum (Kapitel 11.5.2).

8.2.2.3 [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**

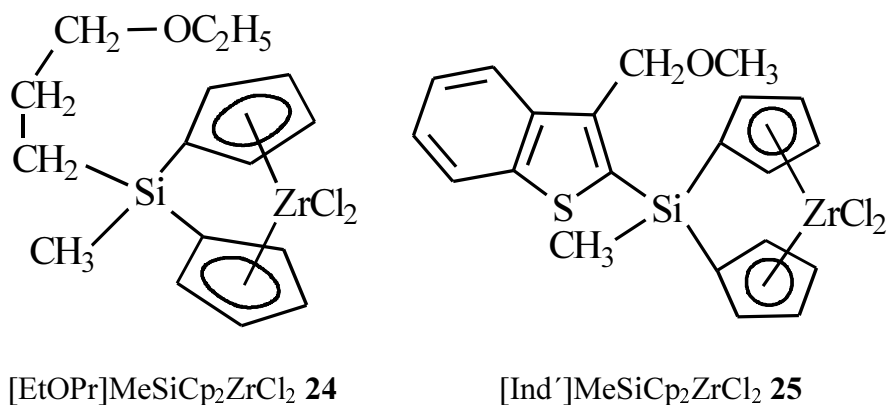
Das Dianion **22** wurde durch Deprotonierung des Cyclopentadienylliganden Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21** dargestellt. Dieser liefert nach Umsetzung mit Bis(tetrahydrofuran)zirkoniumtetrachlorid **16** das gewünschte Metallocen [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**.



Abbildung 79: Darstellung von $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23**

8.3 Polymerisation und Deaktivierung donorfunktionalisierter *ansa*-Metallocene

Die folgenden Untersuchungen wurden mit den in den Kapiteln 8.1 und 8.2 beschriebenen Metallocenen $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **17** und $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23** sowie den in Abbildung 80 gezeigten Metallocenen $[\text{EtOPr}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **24**²¹³ und $[\text{Ind}']\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **25**²¹³ durchgeführt.

Abbildung 80: Struktur der donorfunktionalisierten *ansa*-Metallocene **24** und **25**

8.3.1 Polymerisationsergebnisse der Metallocene [(2-MeO-3-Me)Bz]₂Si-Cp₂ZrCl₂ **17** und [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23** aktiviert mit TiBA/[HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

Die Polymerisationsergebnisse dieses Kapitels wurden mit den Metallocenen **17** und **23** erhalten. Zunächst wurden die Metallocene mit 200 Äquivalenten TiBA und [HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ umgesetzt. Hierbei bildete sich aber nach kurzer Zeit ein Bodensatz, der auf das Ausfallen bzw. die Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurden dem Katalysatorsystem 100 Äquivalente 1-Hexen zugesetzt, welches das Ausfallen der polymerisationsaktiven Spezies verhindert.¹²⁸ Umsetzungen der polymerisationsaktiven Spezies mit 1-Hexen sind bereits mehrfach beschrieben worden.^{214, 215}

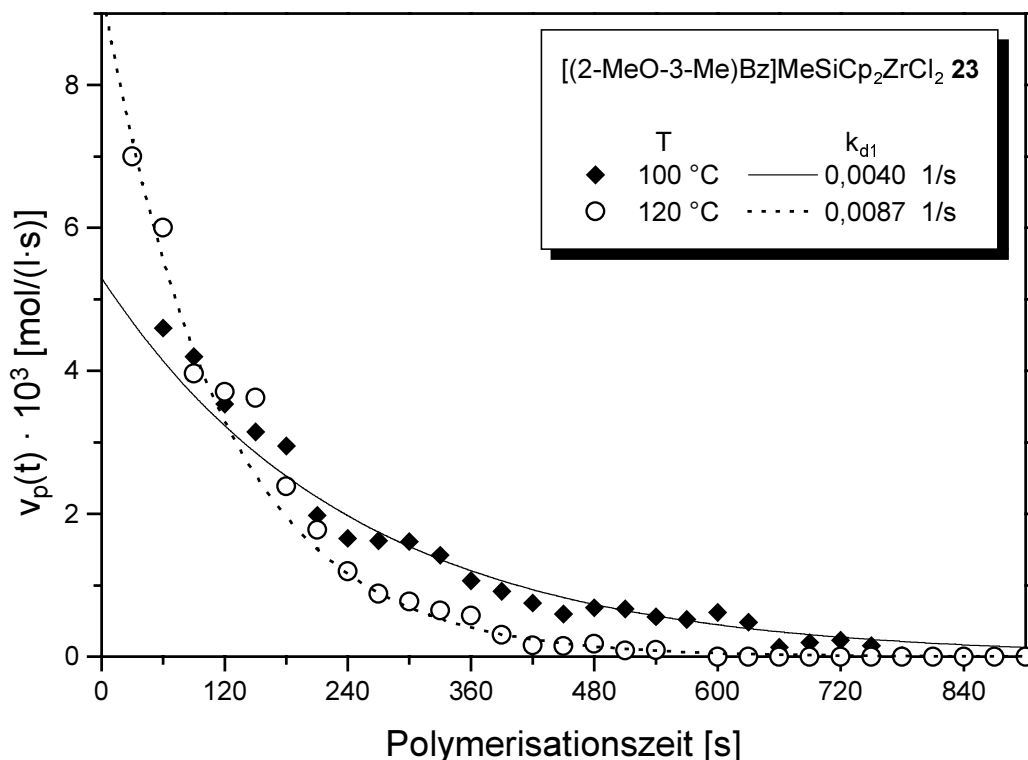


Abbildung 81: Deaktivierung des [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**

Metallocen **23** + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. [HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻

V_{fl} = 275 ml; t_p = 15 min; Al = 1 mmol; [Zr] = 7,0 · 10⁻⁷ mol/l; p = 7 MPa

— vp₀ = 5,3 · 10⁻³ mol/(l·s); - - - vp₀ = 9,4 · 10⁻³ mol/(l·s)

Als erstes wurde der zeitliche Verlauf der Polymerisation im Hinblick auf eine Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies untersucht. Die Polymerisationen

mit den Metallocenen **17** und **23** (Abbildung 81) zeigten bereits bei 100 °C eine schnelle Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit. Diese Abnahme verläuft, in Übereinstimmung mit allen bisherigen Untersuchungen, nach einer Kinetik erster Ordnung (Kapitel 6.5.2 und Kapitel 7.1.1).

Die Deaktivierungskonstanten und Halbwertszeiten der Polymerisationen sind in Tabelle 12 angegeben. Es ist zu erkennen, daß die Halbwertszeiten der Polymerisationen mit den Metallocenen **17** und **23** bei 100 °C um den Faktor Drei geringer sind als die Halbwertszeiten der Polymerisationen der unverbrückten Metallocene. Gegenüber anderen silylverbrückten Metallocenen sind die Halbwertszeiten sogar um den Faktor Sechs geringer. Auch bei 120 °C deaktivierten *ternäre* Katalysatorsysteme der donorfunktionalisierten Metallocene schneller als *ternäre* Systeme des [n-BuCp]₂ZrCl₂. Dies bedeutet, daß die katalytisch aktive Spezies in den *ternären* Katalysatorsystemen der Metallocene **17** und **23** eine geringere Thermostabilität besitzen als die polymerisationsaktiven Spezies der übrigen *ternären* Systeme. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die geringere Stabilität durch die Etherfunktion im Ligandensystem der Metallocene hervorgerufen wird.

Metallocen	T = 100 °C		T = 120 °C	
	k _{d1} [1/s]	τ [min]	k _{d1} [1/s]	τ [min]
Ph ₂ C[CpFlu]ZrCl ₂	0,0006	19,3		
<i>rac</i> -Me ₂ Si[Ind] ₂ ZrCl ₂	0,0007	16,5		
Cp ₂ ZrCl ₂	0,0012	9,6		
[n-BuCp] ₂ ZrCl ₂	0,0012	9,6	0,0042	2,8
[(2-MeO-3-Me)Bz] ₂ SiCp ₂ ZrCl ₂ 17	0,0039	3,0	0,0078	1,5
[(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp ₂ ZrCl ₂ 23	0,0040	2,9	0,0087	1,3

Tabelle 12: Vergleich von Deaktivierungskonstanten und Halbwertszeiten unterschiedlicher *ternärer* Katalysatorsysteme

Neben den in Kapitel 6.5.1 besprochenen Deaktivierungsreaktionen können bei donorfunktionalisierten Metallocenen auch Reaktionen des Donorliganden (dem Anisol) mit dem Aluminiumalkyl oder mit dem Zentralmetall eintreten.

In der Literatur werden des öfteren Komplexbildungsreaktionen von Etherverbindungen mit Aluminiumalkylen beschrieben.^{216, 217, 218, 219} Im System Anisol/TiBA liegen die Komponenten größtenteils als Assoziat vor.²²⁰ In assoziierten Etherkomplexen wurden Ligandenaustauschreaktionen beobachtet.²¹⁶ Des weiteren wurden auch Reaktionen von donorfunktionalisierten Metallocenen mit Aluminiumalkylen beobachtet, die zu unlöslichen, inaktiven Verbindungen führten.²⁰⁴ Neben diesen Reaktionen des Donorliganden mit dem Aluminiumalkyl ist auch eine Reaktion einer donorfunktionalisierten Seitenkette mit dem Zentralmetall bekannt (Abbildung 82). Hierbei führt eine CH-Aktivierungsreaktion zu einem Ringschluß der Seitenkette mit dem Zentralmetall. Das Reaktionsprodukt ist zwar weiterhin polymerisationsaktiv, besitzt aber aufgrund seiner Struktur eine schlechte Zugänglichkeit zum polymerisationsaktiven Zentrum.²²¹ Dieses führt zu einer verringerten Aktivität dieser Spezies (vergl. Kapitel 6.5.1).^{163, 167}

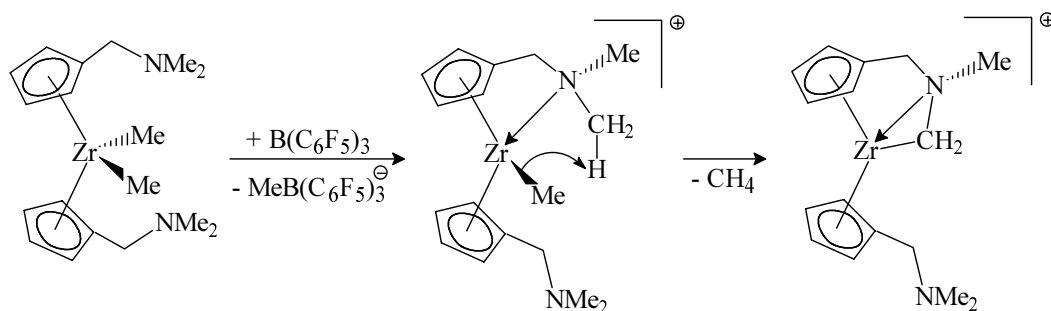


Abbildung 82: CH-Aktivierung eines donorfunktionalisierten Metallocens²²¹

Aus meßtechnischen Gründen war die Auswertung der Polymerisationsverläufe bei 140 °C nicht möglich. So konnten nur Deaktivierungskonstanten der Polymerisationen mit den Metallocenen **17** und **23** bei 100 °C und 120 °C ermittelt werden. Mit diesen Werten konnte eine Abschätzung der Aktivierungsenergien der Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies erfolgen. Mit 40 bis 50 KJ/mol liegen die Aktivierungsenergien dieser Deaktivierung im gleichen Bereich wie die Aktivierungsenergien der Deaktivierung des Systems $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (48,5 KJ/mol; Kapitel 6.5.4).

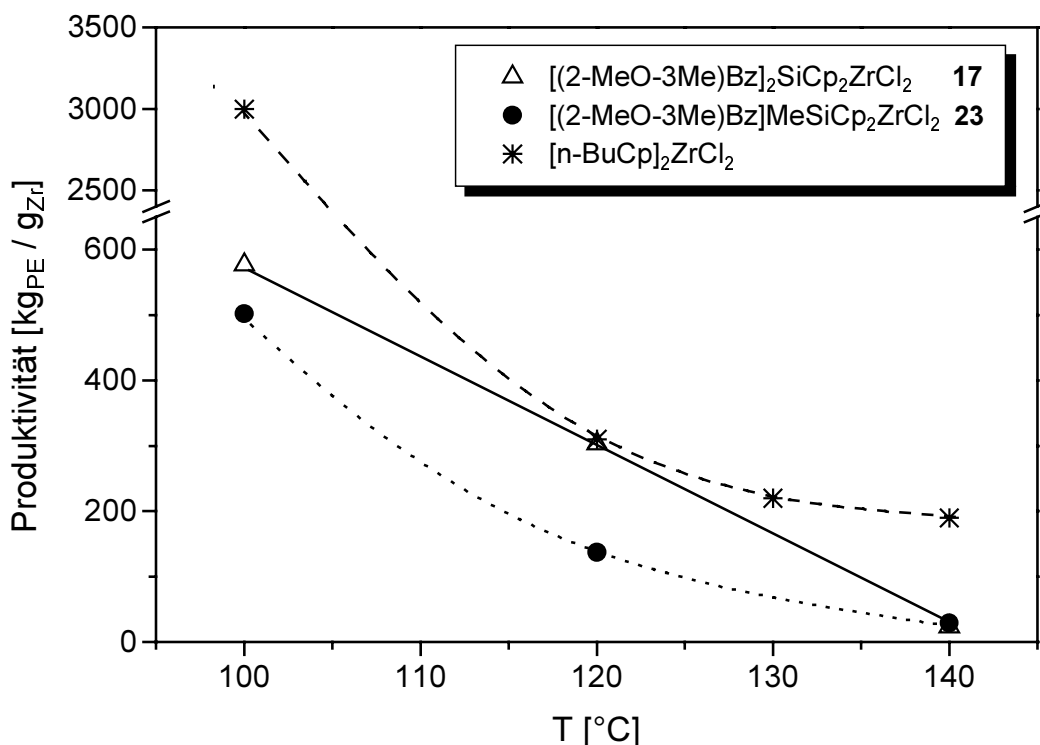


Abbildung 83 : Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Produktivität

Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$

Δ, ● $[\text{Zr}] = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; * $[\text{Zr}] = 2,9/5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Abbildung 83 zeigt, daß die Produktivitäten aller drei Katalysatorsysteme mit zunehmender Temperatur absinken. Bei 100 °C sind die Produktivitäten der Systeme mit den Metallocenen **17** und **23** wesentlich geringer als die Produktivitäten des Systems $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Geringere Produktivitäten bzw. Aktivitäten von Katalysatorsystemen mit donorfunktionalisierten Metallocenen wurden bereits mehrfach beobachtet.^{198, 199, 222} Diese geringeren Produktivitäten resultieren zum einen aus der beschleunigten Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies (Seite 113). Daneben wurden bei den Polymerisationen dieser Systeme auch geringere Anfangsgeschwindigkeiten v_{p0} gefunden. Da diese unabhängig von den Deaktivierungen während der Polymerisation sind, müssen weitere Ursachen für die verringerte Produktivität vorhanden sein.

Eine Ursache könnte eine geringere Konzentration von polymerisationsaktiven Zentren im Katalysatorsystem sein. Eine weitere könnte sein, daß die polymerisationsaktiven Spezies der donorfunktionalisierten Metallocene geringere Aktivitäts-

ten besitzen, wobei diese entweder durch sterische oder elektronische Effekte hervorgerufen werden.²²³

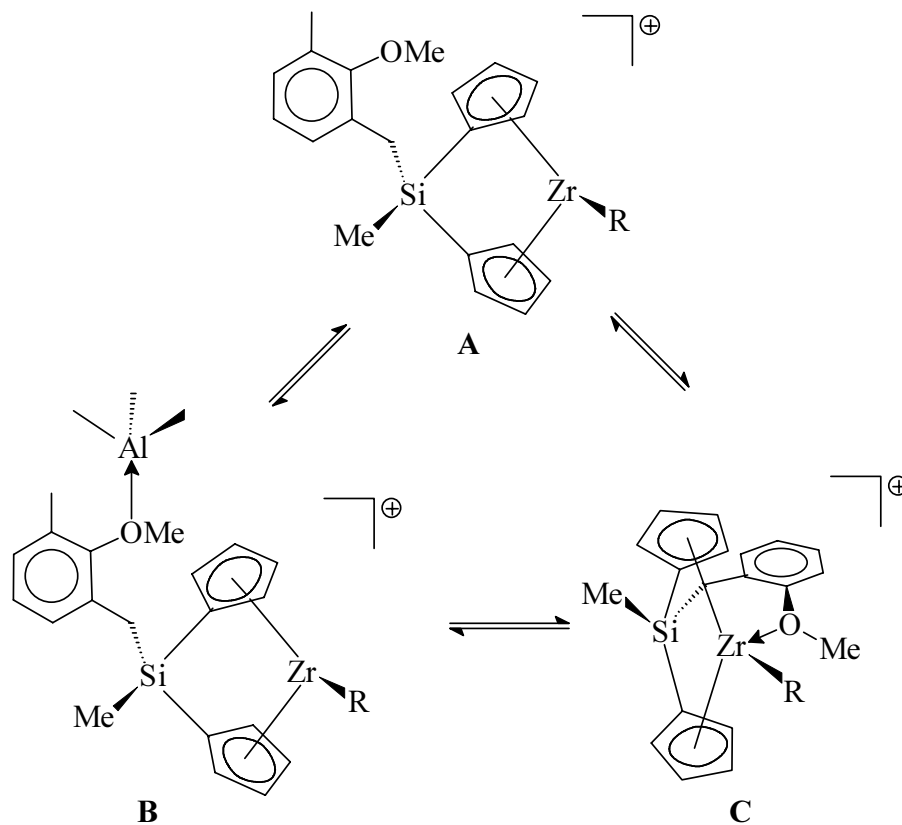


Abbildung 84: Mögliches Gleichgewicht zwischen koordiniertem und nicht koordiniertem Metallocenkation **23**

Sterisch anspruchsvolle Reste der Metallocene erschweren die Zugänglichkeit der Monomere zum polymerisationsaktiven Zentrum und verringern damit die Aktivität. Eine erschwerte Zugänglichkeit kann einerseits durch Koordination von Aluminiumalkylen an das Donoratom (Spezies **B**, Abbildung 84) oder durch Koordination des Elektronendonors an das Zentralatom des Metallocenkations hervorgerufen werden (Spezies **C**). Da die koordinierten Spezies (**B** und **C**) mit einer nicht koordinierten Spezies (**A**) im Gleichgewicht stehen können, sind möglicherweise mehrere polymerisationsaktive Spezies im Katalysatorsystem vorhanden.

Eine Koordination des Sauerstoffdonors an das Aluminiumalkyl (Spezies **B**) sollte aufgrund des Abzugs von Elektronen eine geringfügige Erhöhung der Lewis-Aci-

dität des kationischen Zentrums bewirken, was zu einer Absenkung der Molekulargewichte gegenüber den Polymeren der Spezies **A** führt.²²⁴

Eine Koordination des Sauerstoffdonors an das Zentralmetall (Spezies **C**) vermindert die Lewis-Acidität des Metallzentrums. Diese verminderte Lewis-Acidität führt zu erhöhten Molekulargewichten.²²⁵

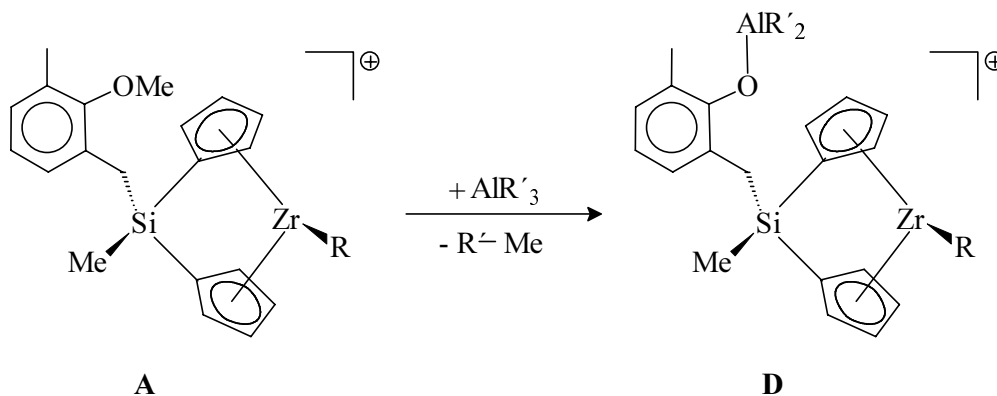


Abbildung 85: Mögliche Reaktion der Ethergruppe des Metallocens **23** mit einem Aluminiumalkyl

Denkbar ist neben der Koordination des Sauerstoffdonors auch eine Reaktion der Etherfunktion mit dem Aluminiumalkyl, die zur Bildung einer Spezies **D** führt (Abbildung 85). Diese Spezies **D** sollte - wie auch Spezies **B** - eine höhere Lewis-Acidität des kationischen Zentrums als Spezies **A** aufweisen.

Die Molekulargewichte der Polymere nähmen demnach in der Reihe **C** > **A** > **B** ≈ **D** ab.

In Abbildung 86 sind die zahlenmittleren Molekulargewichte der Polymere aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur ist eine fallende Tendenz festzustellen. Dieses Verhalten wurde bereits in wesentlich stärkerem Maße bei den Polymeren des $[n\text{-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ (Kapitel 6.5.5) beobachtet und diskutiert.

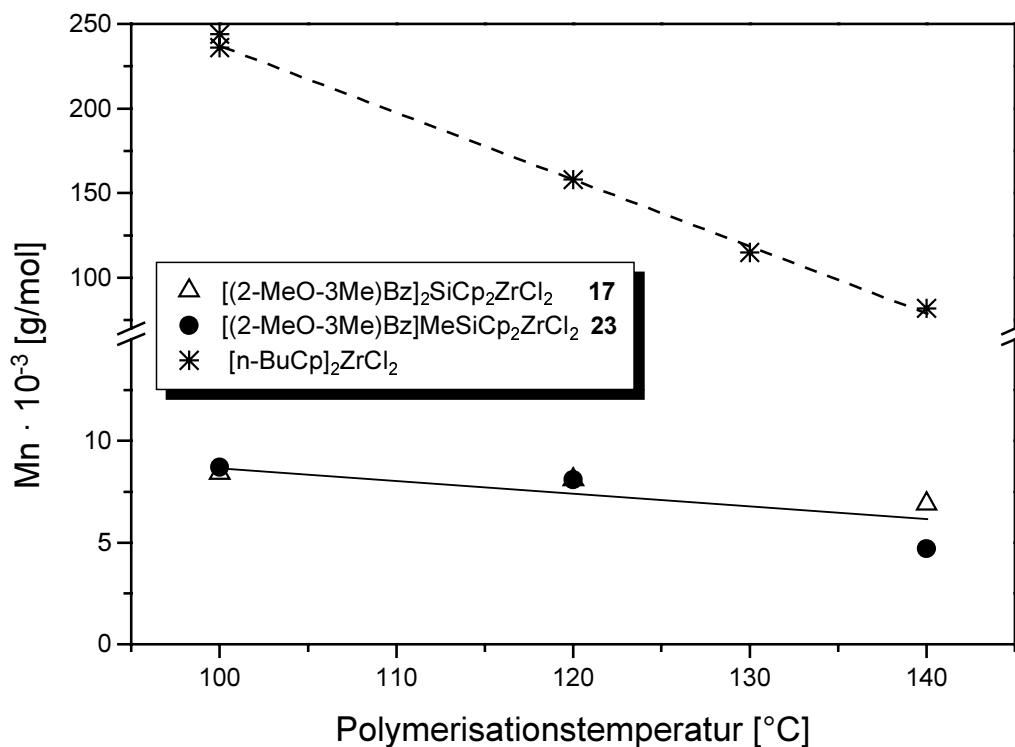


Abbildung 86: Einfluß der Polymerisationstemperatur auf das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere

Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $p = 7 \text{ MPa}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$;

$\Delta, \bullet [\text{Zr}] = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $\star [\text{Zr}] = 2,9/5,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Auffällig ist, daß die zahlenmittleren Molekulargewichte der erhaltenen Polymere wesentlich geringer sind als die Molekulargewichte der Polymere, die mit $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ (Kapitel 6.6), $\text{rac-Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Ph}_2\text{C}[\text{CpFlu}]\text{ZrCl}_2$ und Cp_2ZrCl_2 (Kapitel 9.1) erhalten wurden. So liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte der Polymere, die mit $\text{rac-Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ erzeugt wurden, noch um den Faktor Fünf höher als die Molekulargewichte der Polymere, die mit den Metallocenen **17** und **23** erhalten wurden (Seite 95, weiterer Vergleich der Molekulargewichte Seite 135). Dies deutet darauf hin, daß der Donorligand der Metallocene **17** und **23** nicht an das Zentralmetall des Metallocens koordiniert. Es ist viel wahrscheinlicher, daß eine Koordination bzw. Bindung des Donors an das Aluminiumzentrum (Spezies **B** oder **D**) vorliegt.

8.3.2 Polymerisationsergebnisse der Metallocene [(2-MeO-3-Me)Bz]₂Si-Cp₂ZrCl₂ **17**, [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**, [EtOPr]MeSi-Cp₂ZrCl₂ **24** und [Ind']MeSiCp₂ZrCl₂ **25** aktiviert mit MAO

Wird MAO als Cokatalysator eingesetzt, so war bei einer Polymerisationstemperatur von 100 °C keine Deaktivierung zu beobachten. Polymerisationen mit den Systemen [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17**/MAO und [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**/MAO zeigten über den Zeitraum von einer Stunde eine nahezu konstante Polymerisationsgeschwindigkeit. In Abbildung 87 ist exemplarisch eine Polymerisation des Systems **17**/MAO dargestellt. Zum Vergleich ist eine Polymerisation des Systems **17**/TiBA/[HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ gezeigt.

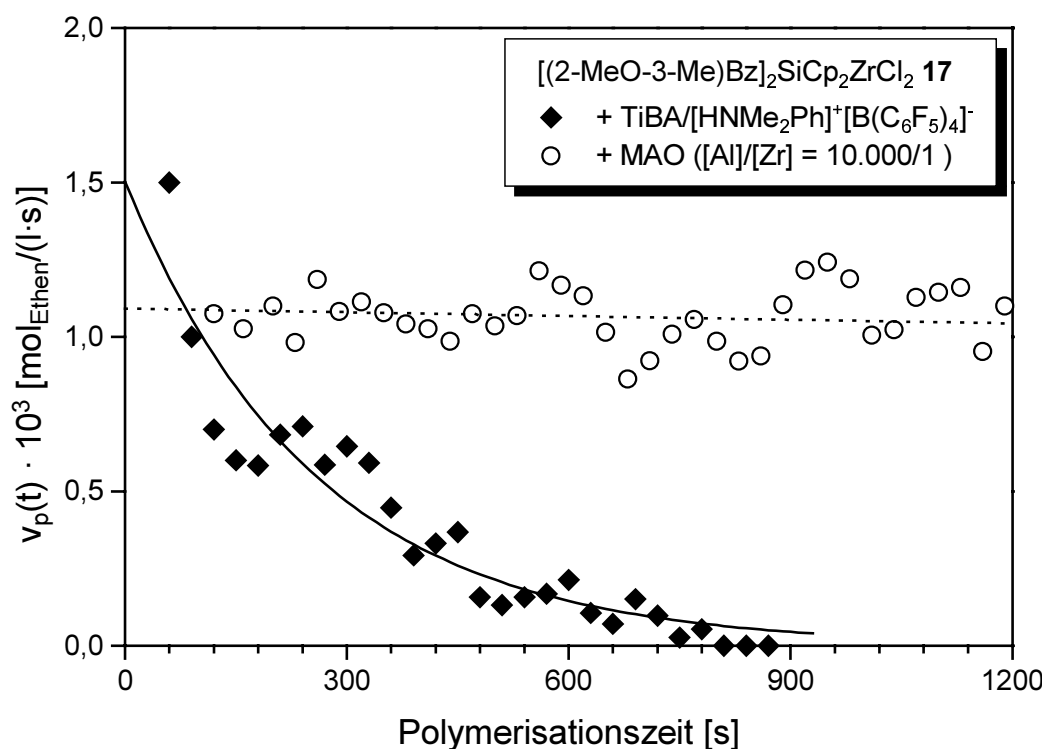


Abbildung 87: Deaktivierung des Katalysatorsystems mit der Zeit

$V_R = 275$ ml; $t_p = 60$ min; Al = 1 bzw. 1,1 mmol; $T = 100$ °C; $p = 7$ MPa

— $[Zr] = 7,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $k_{dl} = 0,004$ /s; $v_{p0} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/(l·s)

..... $[Zr] = 4,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $k_{dl} = 0,00004$ /s; $v_{p0} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/(l·s)

Daß hohe MAO-Konzentrationen Metallocene vor Deaktivierungen schützen können, wurde bereits von Rempel beobachtet.¹⁵⁸ Eine Erklärung für die konstanten Polymerisationsgeschwindigkeiten wäre, daß die Deaktivierungsreaktio-

nen durch Koordination des MAOs an das Metallocen verhindert werden. Eine andere Erklärung könnte sein, daß es zu Deaktivierungsreaktionen kommt und die deaktivierten Spezies durch den hohen Überschuß an MAO reaktiviert werden. Solche Reaktivierungen *MAO-haltiger* Katalysatorsysteme wurden von Mülhaupt beschrieben.²²⁶ Auch könnte es sein, daß bei ternären Katalysatorsystemen vorwiegend Deaktivierungsreaktionen mit dem Aktivator $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erfolgen. Da in *MAO-haltigen* Systemen diese Verbindung nicht vorhanden ist, fänden hier weniger Deaktivierungsreaktionen statt.

Des weiteren wurde von Yano in vergleichenden Propenpolymerisationen *MAO-haltiger* und *MAO-freier* Systeme festgestellt, daß die aktiven Spezies des $\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-Me}_3\text{SiCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ in beiden Systemen vollständig unterschiedlichen Charakter besitzen.²²⁷

Daß die Produktivitäten der Systeme **17**/MAO und **23**/MAO höher lagen als die Produktivitäten der *ternären* Katalysatorsysteme, ist hauptsächlich auf das Ausbleiben der Deaktivierung zurückzuführen. Durch die längere Polymerisationsaktivität der *MAO-haltigen* Katalysatorsysteme konnte eine wesentlich größere Menge an Polymer gewonnen werden.

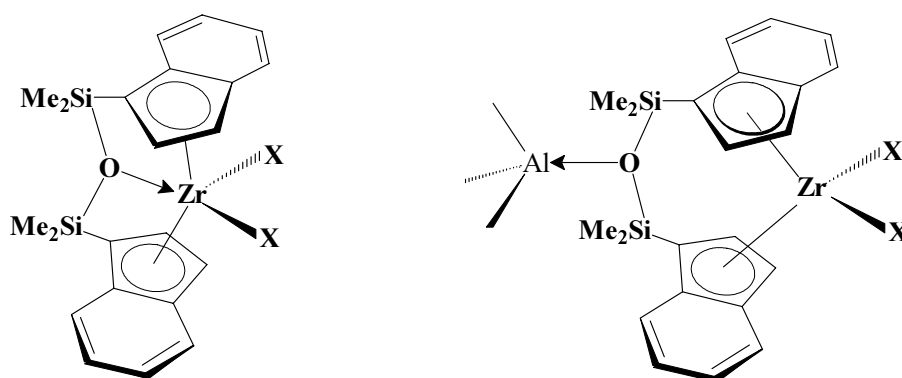


Abbildung 88: Koordinationen des Sauerstoffdonors¹⁵⁰

X = Cl, Alkyl, Aluminiumalkyl

Bereits Chien und Rausch beobachteten an einem disiloxanverbrückten Metallocen (Abbildung 88), daß dieses mit MAO als Cokatalysator höhere Aktivitäten aufweist als mit dem Cokatalysator $\text{TiBA}/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.¹⁵⁰ Als eine Ursache

hierfür wurde die stärkere Tendenz der Metallocenkationen zur Bildung von Kontaktionenpaaren in *ternären* Systemen diskutiert.²²⁸ Des weiteren wurde von Chien und Rausch angenommen, daß in diesen Systemen die Elektrophilie des Metallzentrums durch Koordination des Donors an das Zentralmetall stark herabgesetzt wird. Koordiniert demgegenüber der Elektronendonator an das MAO, so verringert sich der Einfluß des Donors auf das Zentralmetall und die Aktivität steigt.¹⁵⁰ Eine Koordination der Methoxygruppe an MAO wurde von Pino nachgewiesen (Abbildung 88).¹⁹⁸ Allerdings wäre eine Koordination des Donorliganden an die Aluminiumspezies in den Systemen, die TiBA enthalten, ebenfalls möglich.

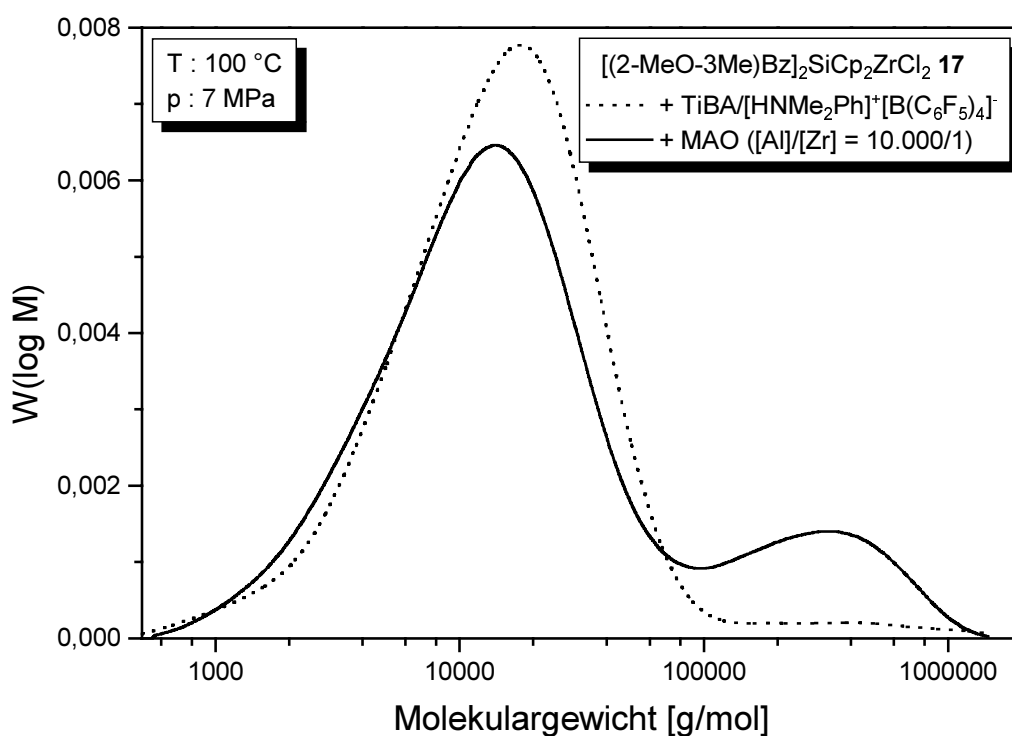


Abbildung 89: Flächennormierte Molekulargewichtsverteilung der Polymere des $[(2\text{-MeO-3-Me)Bz}]_2\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **17**

$V_{\text{fl}} = 275$ ml; $t_p = 60$ min; GPC-Auswertung mit PE-Standards

— $[\text{Zr}] = 7,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l; Al = 1 mmol

..... $[\text{Zr}] = 4,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l; Al = 1,1 mmol

Anhand der Molekulargewichte der Polymere, die mit den Katalysatorsystemen **17**/MAO und **23**/MAO erhalten wurden, kann eine weitere Beobachtung gemacht

werden. Die in Abbildung 89 gezeigten Molekulargewichtsverteilungen weisen eine breite, bimodale Verteilung auf. Neben dem niedermolekularen Anteil zwischen 1.000 und 100.000 g/mol ist ein hochmolekularer Anteil im Polymer enthalten. Der hochmolekulare Anteil macht mit etwa 85 gew% den Hauptanteil des Polymers aus (Tabelle 13, Seite 127).^{*} Die bimodale Verteilung deutet auf das Vorliegen mehrerer polymerisationsaktiver Spezies hin.

Bimodal verteilte Polymerproben sind unter industriellem Gesichtspunkt sehr interessant, da die bimodale Verteilung die Produkteigenschaften der erhaltenen Polymere erheblich beeinflusst.²²⁹ Besonders zur Erzeugung von Polymerfilmen und von Blasfolien sind die Polymere mit breiterer Molekulargewichtsverteilung gut geeignet.²³⁰ Zumeist werden diese durch Mischen von fertigen Polymeren in Form eines Blends erhalten. Es werden auch Mischungen zweier Metallocene oder Aktivatoren zur Erzeugung von *in-situ* Blends verwendet. Solche *in-situ* Blends werden bevorzugt, da ein kostenintensives, nachträgliches Vermischen der Polymere vermieden wird.^{231, 232} Die Metallocene wurden aus diesem Grund zum Patent angemeldet.²³³

Ein Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 89 zeigt, daß der Wechsel des Cokatalysators nur geringen Einfluß auf das Molekulargewicht des niedermolekularen Polymeranteils hat. Ein hochmolekularer Polymeranteil, der bereits in geringen Mengen in den Polymerproben des *ternären* Katalysatorsystems vorhanden ist, wurde in größeren Mengen erst bei Verwendung des Cokatalysators MAO gebildet.

Polymerisationsaktive Spezies könnten die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Spezies **A**, **B**, **C** und **D** sein (Seite 117), wobei Spezies **A**, **B** oder **D** für die Bildung des niedermolekularen Anteils und Spezies **A** oder **C** für die Bildung des hochmolekularen Anteils in Frage kommen. Koordinierte Verbindungen wurden bereits von Janiak bei phosphorhaltigen Metallocenen als Ursache für das Auftreten von bimodalen Polymeren verantwortlich gemacht (Abbildung 90).¹³⁷

^{*} Die Gewichtsverteilung der nieder- und hochmolekularen Polymeranteile wurde mit den Simulationen in Kapitel 8.3.3 berechnet.

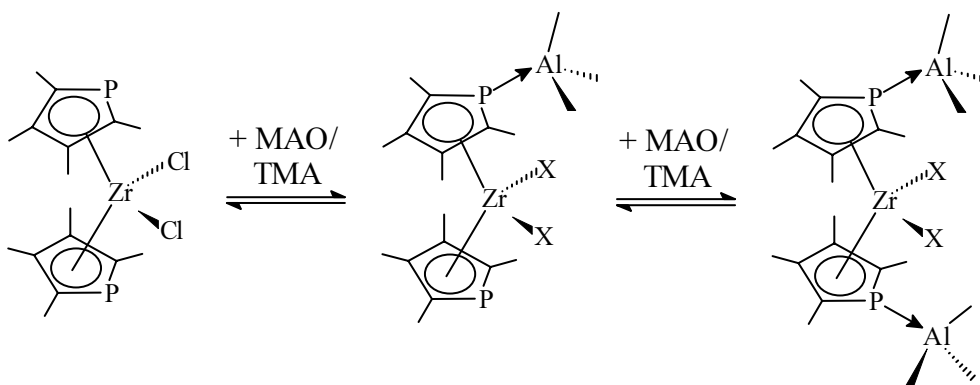
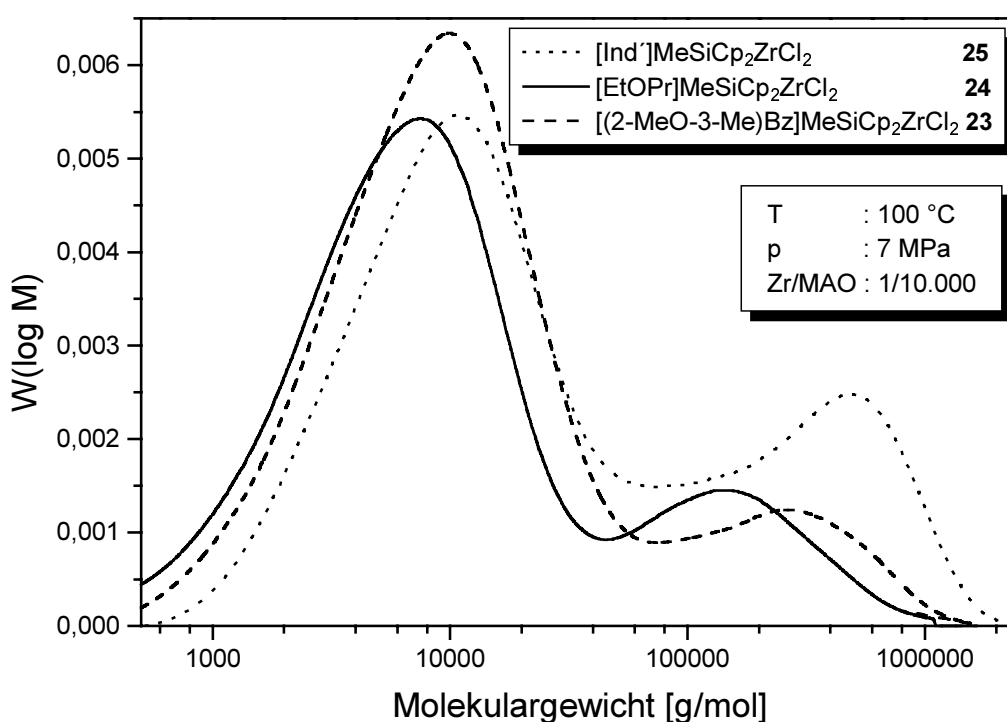
Abbildung 90: Koordination von Aluminiumalkylen an Donormoleküle¹³⁷

Abbildung 91: Flächennormierte Molekulargewichtsverteilung der Polymere dreier donorfunktionalisierter Metallocene

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 60 \text{ min}$; $[\text{Zr}] = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $\text{Al} = 1,1 \text{ mmol}$

GPC-Auswertung mit PE-Standards

Bimodale Molekulargewichtsverteilungen wurden auch bei Polymeren, die mit den Systemen [Ind']MeSiCp₂ZrCl₂ **25**/MAO und [EtOPr]MeSiCp₂ZrCl₂ **24**/MAO erzeugt wurden, gefunden. In Abbildung 91 ist ein Vergleich der drei Metallocene **23**, **24** und **25** dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Molekulargewichtsverteilung des niedermolekularen Polymeranteils aller drei Polymerproben ähnlich ist. Die hochmolekularen Anteile zeigen unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen.

Betrachtet man das Ligandensystem der Metallocene, so zeigen die Polymere des Metallocens **24**, das eine frei bewegliche Propylgruppe besitzt, die niedrigsten Molekulargewichte. Die Polymere des Metallocens **25**, das einen unbeweglichen Indenylliganden enthält, zeichnet sich durch die höchsten Molekulargewichte aus (Tabelle 13, Seite 127). Ein Vergleich der Polymere des [(2-MeO-3-Me)Bz]-MeSiCp₂ZrCl₂ **23** mit den Polymeren des [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17** (ohne Abbildung) zeigt nahezu keine Unterschiede in der Molekulargewichtsverteilung. Bimodale Molekulargewichtsverteilungen wurden auch beim Einsatz dieser Metallocene in der Hochdruckpolymerisation gefunden.^{148, 233}

Da die zahlenmittleren Molekulargewichte der hochmolekularen Polymerproben sehr hoch sind, könnte eine koordinierte Spezies **C** für deren Erzeugung verantwortlich sein. Eine stärkere Koordination des Donorliganden an das Zentralmetall sollte hierbei zu einer Absenkung der Lewis-Acidität des Metallocenkations führen. Dies wiederum würde eine Verminderung der β -Hydrideliminierungen bewirken und somit zu höheren Molekulargewichten führen. Das Metallocen [Ind']MeSiCp₂ZrCl₂ **25** erzeugte die Polymere mit den höchsten Molekulargewichten und sollte somit die stärkste Koordination an das Zentralmetall besitzen. Der Sauerstoffdonor wäre hierbei an eine starre Indenyleinheit gebunden und nicht frei beweglich wie im Metallocen **24**.

8.3.3 Simulation bimodaler Molekulargewichtsverteilungen

Polymere, die mit *single-site* Katalysatoren erzeugt werden, zeigen Molekulargewichtsverteilungen, die mit einer Schulz-Flory-Verteilung beschrieben werden können.^{234, 235}

$$W(P) = \chi^2 \cdot P \cdot e^{-\chi \cdot P} \quad \text{Gleichung 41}^{234}$$

$W(P)$: relative Häufigkeit des Polymerisationsgrades P

χ : $\Sigma v_i / v_p$ Verhältnis von Abbruchs- zu Wachstumsreaktionsgeschwindigkeit

P : Polymerisationsgrad

Wird die bimodale Molekulargewichtsverteilung der erzeugten Polymere durch das Vorliegen zweier polymerisationsaktiver Zentren verursacht, so kann die

Verteilung durch Addition zweier Schulz-Flory-Verteilungen beschrieben werden. Die Addition mehrerer Schulz-Flory-Verteilungen wurde bereits zur Beschreibung von Polymeren, die mit *multi-site* Katalysatoren des Ziegler-Typs erzeugt wurden, verwendet.^{236, 237, 238, 239}

$$W(P) = \sum_i m_i \cdot \chi_i^2 \cdot P \cdot e^{-\chi_i \cdot P} \quad \text{Gleichung 42}$$

m_i : Massenanteil des durch den Typ i erzeugten Polymers

Bei Anwendung von Gleichung 42 auf zwei polymerisationsaktive Zentren ($i = 2$), war es möglich die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, die mit den Systemen **17/MAO**, **23/MAO**, **24/MAO** und **25/MAO** erhalten wurden, zu beschreiben. Dies erfolgte unter Verwendung eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus.*

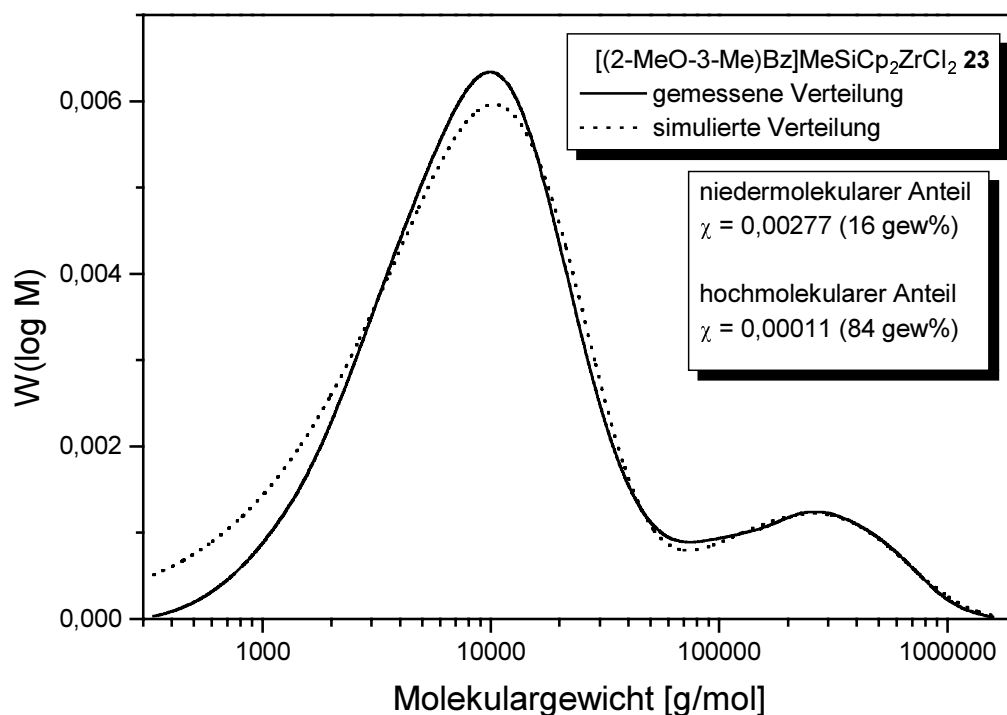


Abbildung 92: Simulation* der flächennormierten Molekulargewichtsverteilung der Polymere des [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23**

[(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23** + 10.000 äq. MAO;

$V_n = 275$ ml; $t_p = 60$ min; $[Zr] = 4,7 \cdot 10^{-7}$ mol/l; Al = 1,1 mmol;

$T = 100$ °C; $p = 7$ MPa; GPC-Auswertung mit PE-Standards

* Bei der Simulation wurden χ_i und m_i angepaßt.

Als Beispiel ist in Abbildung 92 die Simulation der Molekulargewichtsverteilung eines Polymers, das mit dem System **23**/MAO erhalten wurde, dargestellt. Wie zu erkennen ist, stimmen die berechneten Werte mit den gemessenen Werten gut überein. Eine Abweichung, die bei kleinen Molekulargewichten zu beobachten ist, kann zum einen auf Ungenauigkeiten der GPC-Messungen zurückgeführt werden.* Zum anderen setzt die Schulz-Flory-Verteilung voraus, daß alle Insertionsreaktionen gleich schnell verlaufen. Untersuchungen zeigten aber, daß die ersten Insertionen schneller verlaufen als die folgenden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Zutritt des Monomeren an das polymerisationsaktive Zentrum durch die wachsende und damit sterisch anspruchsvolle Polymerkette erschwert wird.²⁴⁰

Die Auswertung weiterer Polymerproben ermöglichte einen Vergleich der unterschiedlichen Metallocene. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Simulation aufgeführt. Anstelle des Wertes χ ist der Kehrwert $v_p/\Sigma v_t$ angegeben.

	Niedermolekular		Hochmolekular	
	$v_p/\Sigma v_t$	[gew %]	$v_p/\Sigma v_t$	[gew %]
$[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 17	515	17	11111	83
$[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 23	361	16	9091	84
$[\text{EtOPr}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 24	262	14	5556	86
$[\text{Ind}']\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ 25	405	6	14286	94

Tabelle 13: Ergebnisse der Simulation

Die erhaltenen Werte verdeutlichen, daß bei den Polymerisationen mit MAO als Cokatalysator bezüglich des Polymergewichts bevorzugt ein hochmolekularer Polymeranteil erzeugt wurde. Die Molekulargewichte dieses Anteils sind stark abhängig vom Donorligandensystem, was einen starken Einfluß des Elektronendonors in der polymerisationsaktiven Spezies verdeutlicht. Dies wurde bereits im vorangegangenen Kapitel näher erläutert.

* Der Brechungsindexdetektor zeigt im niedermolekularen Bereich keine lineare Abhängigkeit von der Polymerkonzentration.

8.4 Polymerisation und Deaktivierung des Metallocens

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26**

In diesem Kapitel wird das unverbrückte Metallocen **26** (Abbildung 93) mit sperrigen Octamethylsilazanresten untersucht. Dieses Metallocen wurde von Rau synthetisiert²⁰⁷ und bereits in der Hochdruckpolymerisation eingesetzt.¹⁴⁸

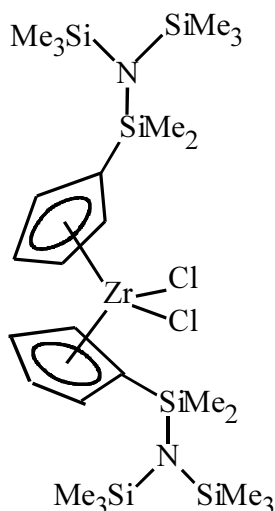


Abbildung 93: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26**

8.4.1 Einfluß der Aluminiumalkylkonzentration in der Katalysatorlösung

Metallocen **26** wurde mit dem Cokatalysator $\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ aktiviert. Die Polymerisationen wurden mit Katalysatorsystemen, die 10 und 200 Äquivalente TiBA enthielten, durchgeführt. Im Gegensatz zu allen anderen Katalysatorsystemen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, konnte bei diesem System ein Einfluß des $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnisses auf die Deaktivierung des Katalysatorsystems beobachtet werden.

Bei der Polymerisation mit einem $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnis von 200 war zunächst eine starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zu beobachten. Nach etwa 400 Sekunden war die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit nur noch gering (Abbildung 94). Polymerisationen mit 10 Äquivalenten TiBA zeigten dem gegenüber von Anfang an eine geringe Abnahme der Polymerisationsgeschwin-

digkeit. Nach 400 Sekunden verliefen beide Polymerisationen mit nahezu identischer Polymerisationsgeschwindigkeit.

Der Verlauf der Polymerisation mit 10 Äquivalenten TiBA kann sowohl mit einer Deaktivierung nach erster als auch nach zweiter Ordnung beschrieben werden. Der Polymerisationsverlauf bei einem $[Al]/[Zr]$ -Verhältnis von 200 kann nicht mit einer einzelnen Deaktivierung nach erster Ordnung beschrieben werden. Dies unterscheidet diese Polymerisation von allen anderen Polymerisationen, die in dieser Arbeit beschrieben werden.

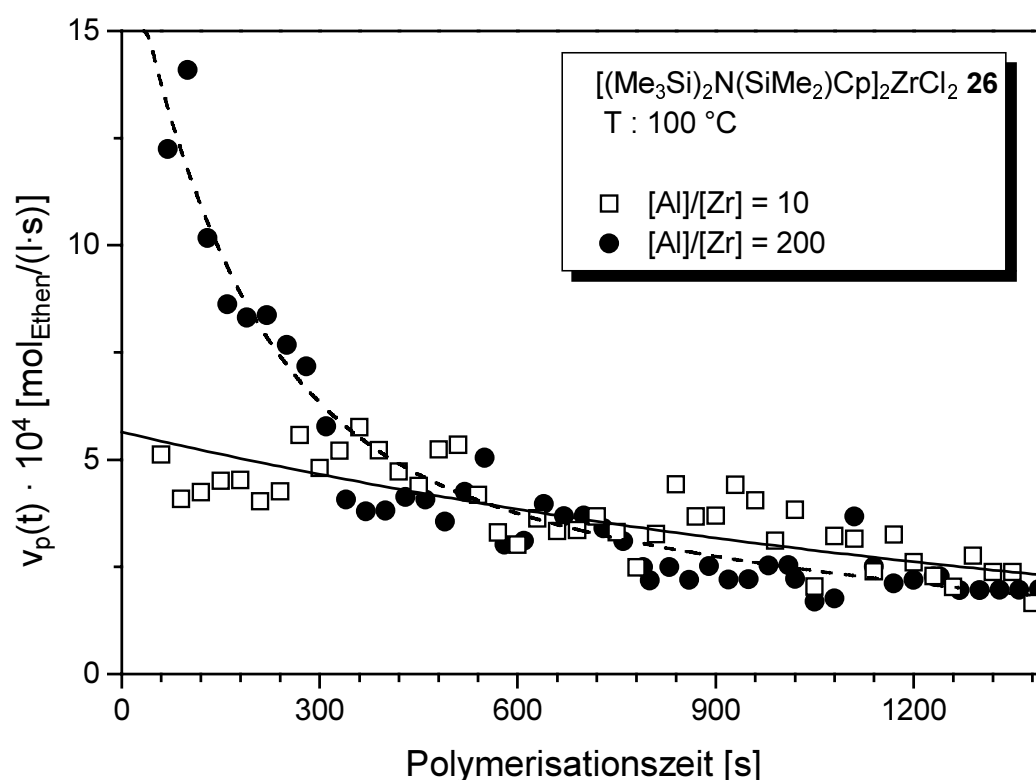


Abbildung 94: Einfluß des $[Al]/[Zr]$ -Verhältnisses auf die Deaktivierung des Metallocens $[(Me_3Si)_2N(SiMe_2)Cp]_2ZrCl_2$ **26**

Metallocen **26** + 200/10 äq. TiBA + 1,3 äq. $[HNPhMe_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

$V_{fl} = 275$ ml; $p = 7$ MPa; $t_p = 15$ min; $Al = 1$ mmol; $[Zr] = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Abbildung 95 zeigt, daß der Polymerisationsverlauf mit einer Deaktivierungsreaktion der polymerisationsaktiven Spezies nach zweiter Ordnung beschrieben werden kann. Es ist aber auch möglich den Verlauf mit zwei parallel verlaufenden Deaktivierungsreaktionen erster Ordnung zu beschreiben. Dies kann nur beim

Vorliegen zweier unterschiedlicher, polymerisationsaktiver Spezies mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung hervorgerufen werden. Das Vorliegen zweier aktiver Spezies, die parallel nach einer Reaktion erster Ordnung deaktivieren, wurde bereits von Chien beobachtet.¹⁵⁶

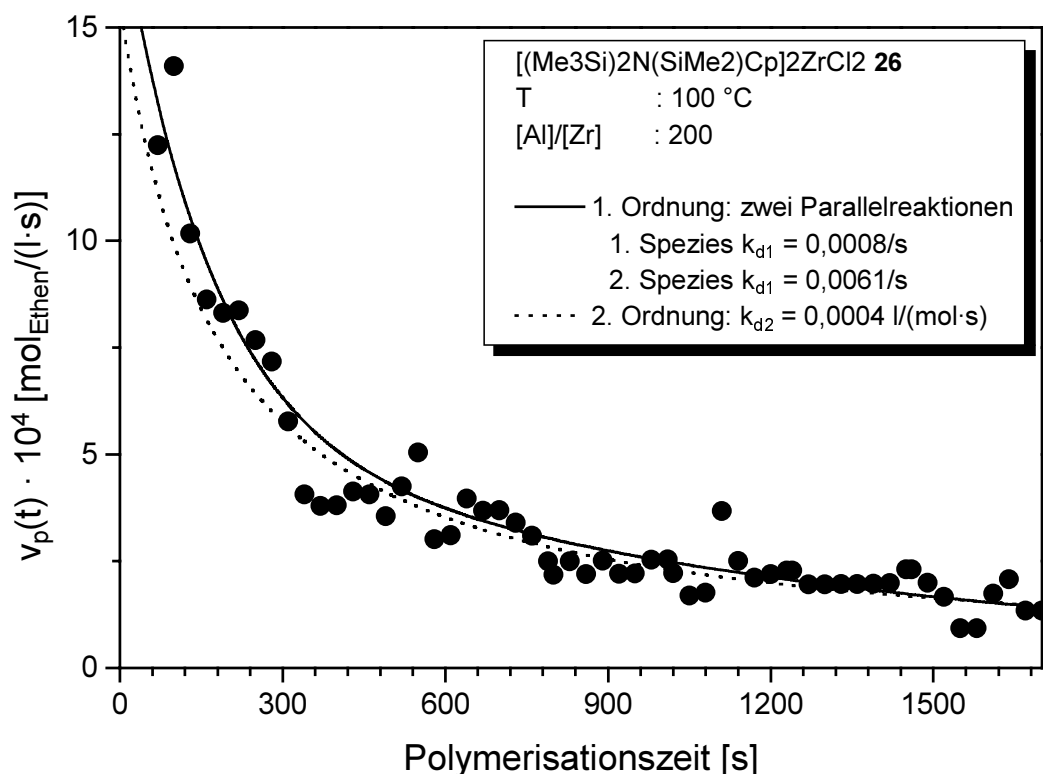


Abbildung 95: Bestimmung der Reaktionsordnung der Deaktivierungsreaktion des



Metallocen **26** + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275 \text{ ml}$; $t_p = 15 \text{ min}$; $\text{Al} = 1 \text{ mmol}$; $[\text{Zr}] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$; $p = 7 \text{ MPa}$

1. Ordnung: 1. Spezies: $v_{p0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(l·s)}$; 2. Spezies: $v_{p0} = 12,2 \cdot 10^{-3}$

mol/(l·s) ; 2. Ordnung: $v_{p0} = 15,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/(l·s)}$

Da der Polymerisationsverlauf sowohl mit einer Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies nach zweiter Ordnung als auch mit zwei parallel verlaufenden Deaktivierungen zweier aktiver Spezies beschrieben werden kann, war eine Aufklärung anhand des Polymerisationsverlaufes nicht möglich. Auskunft über das Vorliegen von mehreren polymerisationsaktiven Spezies können die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymerproben geben (Seite 133). Verschiedene polymerisationsaktive Zentren sollten Polymere mit unterschiedlichen

Molekulargewichtsverteilungen erzeugen. Dies kann sich in Form einer breiteren Molekulargewichtsverteilung bemerkbar machen.

8.4.2 Einfluß der Polymerisationstemperatur

Zur Untersuchung der Thermostabilität des Metallocens **26** wurden Polymerisationen bei Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C durchgeführt.

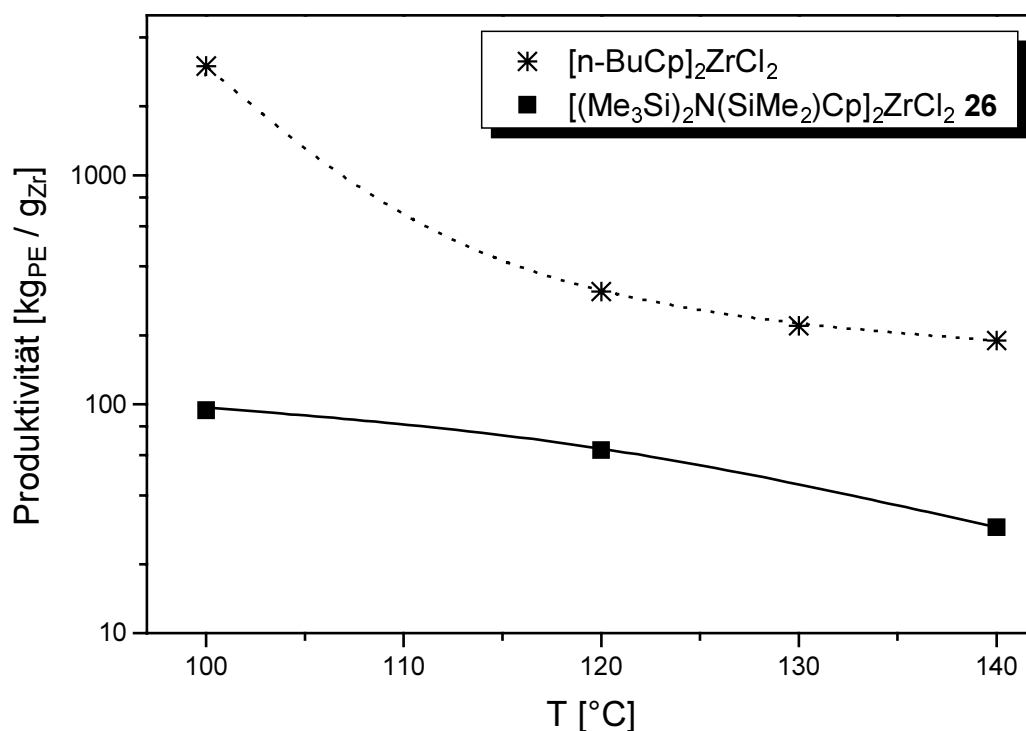


Abbildung 96: Produktivität des Metallocens $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26** und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$

Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

$V_{\text{fl}} = 275$ ml; $t_p = 15$ min; $\text{Al} = 1$ mmol; $p = 7$ MPa

■ $[\text{Zr}] = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l; * $[\text{Zr}] = 1,15 \cdot 10^{-6}$ mol/l

In Abbildung 96 sind die Produktivitäten des Metallocens **26** den Produktivitäten des $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ gegenübergestellt. Aufgrund des starken Absinkens der Produktivitäten des $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ mit zunehmender Temperatur wurde eine logarithmische Auftragung gewählt.

Das Metallocen **26** mit sperrigen Octamethylsilazanresten zeigte bei Temperaturen von 100 °C eine wesentlich geringere Produktivität als das $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$. Dies ist möglicherweise auf den sterischen Anspruch der sperrigen Reste und der damit verbundenen schlechten Zugänglichkeit zum polymerisationsaktiven Zentrum zurückzuführen. Bei einer Temperatursteigerung von 100 °C auf 140 °C verringerte sich die Produktivität des Metallocens **26** lediglich um den Faktor Drei, wohingegen eine Temperatursteigerung von 100 °C auf 140 °C bei $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ eine Produktivitätsabnahme um den Faktor 16 bewirkte. Der Vergleich macht deutlich, daß das Metallocen **26** trotz geringer Produktivitäten wesentlich besser für die Polymerisation bei höheren Temperaturen geeignet ist. Es zeichnet sich durch eine höhere Thermostabilität aus.

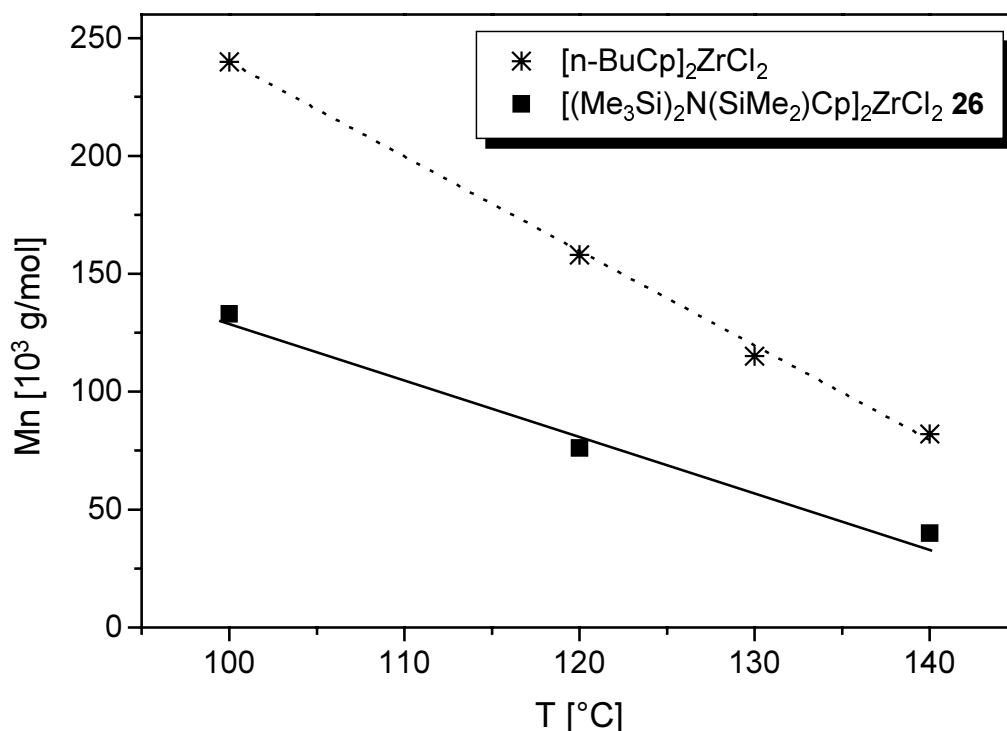


Abbildung 97: Einfluß der Temperatur auf das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26** und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
 $V_{\text{fl}} = 275$ ml; $t_{\text{p}} = 15$ min; Al = 1 mmol; ■ $[\text{Zr}] = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l; p = 7 MPa
 * $[\text{Zr}]$ 2,9 und $5,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l; GPC-Messungen mit PE-Standards

Abbildung 97 zeigt, daß die zahlenmittleren Molekulargewichte der mit Metallocen **26** erzeugten Polymere in ähnlichem Maß, wie die zahlenmittleren Mole-

kulargewichte der Polymere des $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$, abnehmen und etwas geringer sind als die Molekulargewichte dieser Polymere.

Von Interesse ist die Molekulargewichtsverteilung, da diese Auskunft über das Vorkommen einer zweiten Spezies geben kann. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen zeichnen sich allerdings nicht durch eine eindeutig bimodale Verteilung aus. Es wurden Polydispersitäten von 3 bis 4 gefunden (Tabelle 14). Diese sind höher als die Polydispersitäten der Polymere des $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$. Solche erhöhten Polydispersitäten legen das Vorkommen einer zweiten Spezies nahe, sind aber kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen einer zweiten Spezies.¹³⁷

T [°C]	Polydispersität	
	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ 26	$[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$
100	3,1	1,9
120	3,7	2,4
130		2,7
140	4,0	3,0

Tabelle 14: Einfluß der Temperatur auf die Polydispersität der Polymere

des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26** und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$

Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

GPC-Messungen mit PE-Standards

9. Einfluß der Metallocenliganden und des Cokatalysators auf die Polymerisation und die Deaktivierung

9.1 Einfluß des Metallocenliganden

In diesem Kapitel wird der Einfluß des Ligandensystems auf Produktivität, Halbwertszeit und Molekulargewicht der Polymere gezeigt. Dazu werden Polymerisationen, die bei 100 °C und 7 MPa mit *ternären* Katalysatorsystemen durchgeführt wurden, verglichen. Der Vergleich wird mit zwei unverbrückten Metallocenen Cp_2ZrCl_2 und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$, zwei *ansa*-Metallocenen $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$ und *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, zwei donorfunktionalisierten *ansa*-Metallocenen $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **17** und $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23** und dem Metallocen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26** durchgeführt.

In Abbildung 98 sind Produktivität, Halbwertszeit (Seite 76) und Molekulargewicht der Polymere gegenübergestellt. Die thermische Stabilität der polymerisationsaktiven Spezies ist in Form der Halbwertszeiten, die sich umgekehrt proportional zur Deaktivierungsgeschwindigkeit verhalten, aufgetragen. Es ist zu sehen, daß die Polymerisationen mit den beiden *ansa*-Metallocenen die längsten Halbwertszeiten von 16 und 19 Minuten aufweisen, so daß diesen Metallocensystemen die größte thermische Stabilität zugewiesen werden kann. Die Halbwertszeiten der unverbrückten Metallocene sind etwa um den Faktor Zwei und die Halbwertszeiten der donorfunktionalisierten Metallocene um den Faktor Sechs geringer. Damit zeigen die donorfunktionalisierten Metallocene bei Verwendung *ternärer* Katalysatorsysteme die geringste Thermostabilität.

Das Metallocen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26** stellt eine Ausnahme dar, da die Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies dieses Systems entweder mit einer einzelnen Deaktivierungsreaktion zweiter Ordnung beschrieben werden kann, oder mit jeweils einer Deaktivierung erster Ordnung zweier unterschiedlicher, polymerisationsaktiver Spezies (Kapitel 8.4). In Abbildung 98 sind die Halbwertszeiten für zwei Deaktivierungen erster Ordnung angegeben.

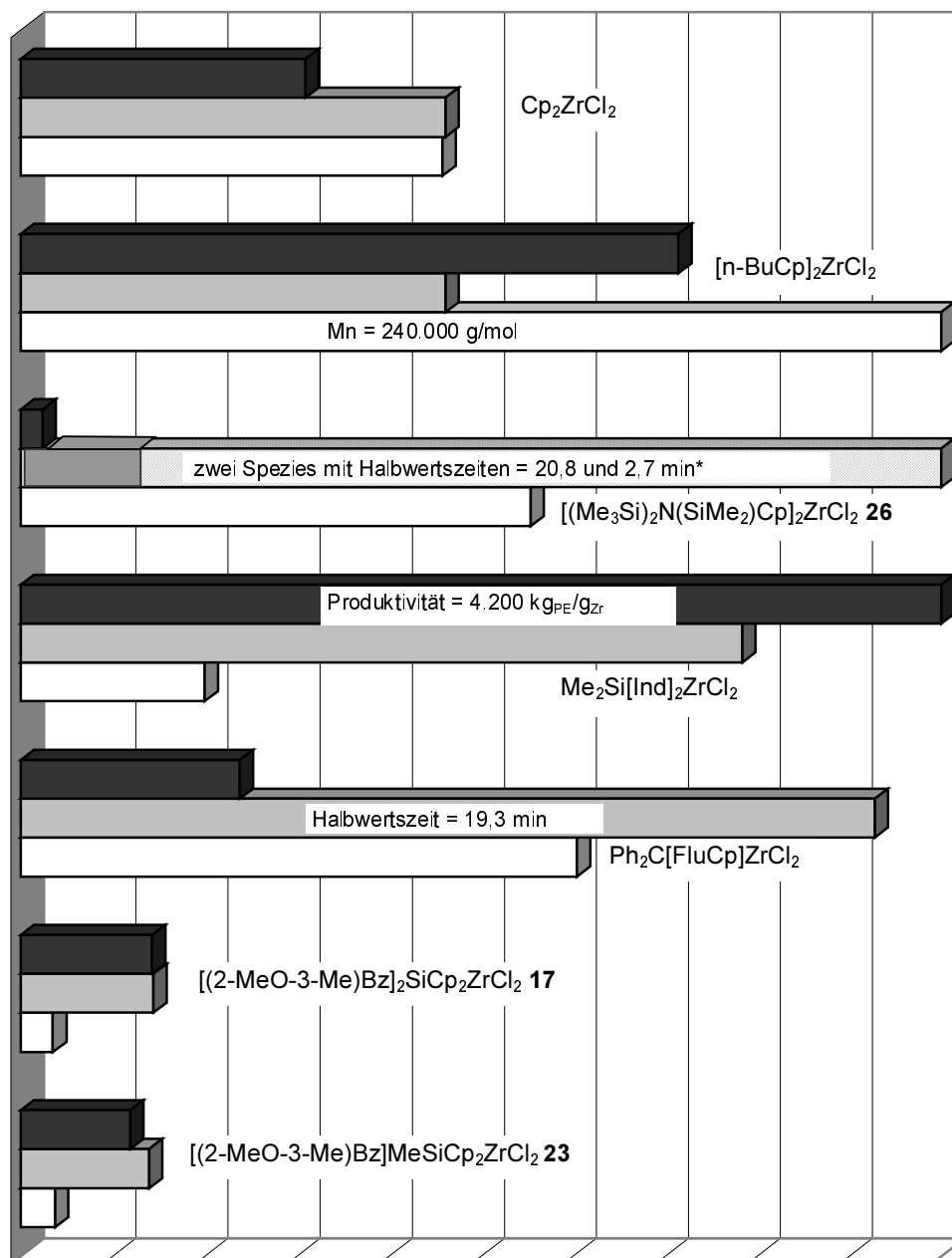


Abbildung 98: Vergleich von Produktivität, Halbwertszeit und des zahlenmittleren Molekulargewichts der Polymere bei Polymerisationen mit *ternären* Katalysatorsystemen

■ Produktivität; ■ Halbwertszeit; □ zahlenmittleres Molekulargewicht
 Metallocen + 200 äq. TiBA + 1,3 äq. [HNMe₂Ph]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻
 T = 100 °C; p = 7 MPa; Al = 1 mmol

* Es sind die Halbwertszeiten für zwei parallel verlaufende Deaktivierungen erster Ordnung angegeben.

In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen über die Thermostabilität polymerisationsaktiver Katalysatorsysteme bekannt. Zumeist werden Produktivitäten bzw. Aktivitäten und Polymereigenschaften bestimmt. Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Produktivitäten mit den Halbwertszeiten zeigte, daß aus den Produktivitäten nicht auf die Thermostabilität der Katalysatorsysteme geschlossen werden kann. Besonders auffällig ist dies bei den Ergebnissen der Polymerisationen mit $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$.

Dies beruht darauf, daß die Produktivität des Metallocens zwar durch Deaktivierungsreaktionen der polymerisationsaktiven Spezies limitiert wird, daß aber auch die Aktivität der polymerisationsaktiven Spezies entscheidend für die produzierte Polymermenge ist. Da für diese Aktivität der polymerisationsaktiven Spezies sowohl sterische, als auch elektronische Faktoren verantwortlich sind, ist keine einfache Zuordnung von Struktur zu Reaktivität möglich. Im allgemeinen führt eine Erhöhung der Lewis-Acidität des Zentralmetalls zur Erhöhung der Aktivität, gleichzeitig wird die Spezies aber anfällig gegenüber Deaktivierungsreaktionen. Wie in der Literatur beschrieben, zeigt sich auch hier, daß Metallocene mit einer Me_2Si -Brücke besonders hohe Produktivitäten aufweisen.³⁴

Auch die Molekulargewichte der Polymere werden durch sterische und elektronische Faktoren der Metallocene bestimmt. Eine Erhöhung der Lewis-Acidität des Zentralmetalls bewirkt eine Beschleunigung der β -Hydrideliminierungsreaktionen und führt so zu Polymeren mit verminderten Molekulargewichten. Dies ist wahrscheinlich bei den donorfunktionalisierten Metallocenen **17** und **23** der Fall. Demgegenüber drängen sterisch anspruchsvolle Liganden die β -Hydrideliminierungsreaktionen zurück und führen somit zu Polymeren mit erhöhten Molekulargewichten. Die höchsten Molekulargewichte wurden mit $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ erhalten, die niedrigsten mit den donorfunktionalisierten Metallocenen.

9.2 Einfluß des Cokatalysators

Daß auch der Cokatalysator einen erheblichen Einfluß auf die Deaktivierung, die Produktivität und die Molekulargewichte der Polymere hat, wird aus Abbildung 99 deutlich. Die in *ternären* Katalysatorsystemen sehr schnell deaktivierenden donorsubstituierten Metallocene **17** und **23** zeigten bei Polymerisationen mit *MAO-haltigen* Systemen sehr große Halbwertszeiten. Mit diesen Systemen wurden aufgrund der verringerten Deaktivierung auch höhere Produktivitäten erzielt. Die Polymere wiesen höhere zahlenmittlere Molekulargewichte auf, da zusätzlich zu einem niedermolekularen Anteil ein hochmolekularer Anteil im Polymer vorhanden war.

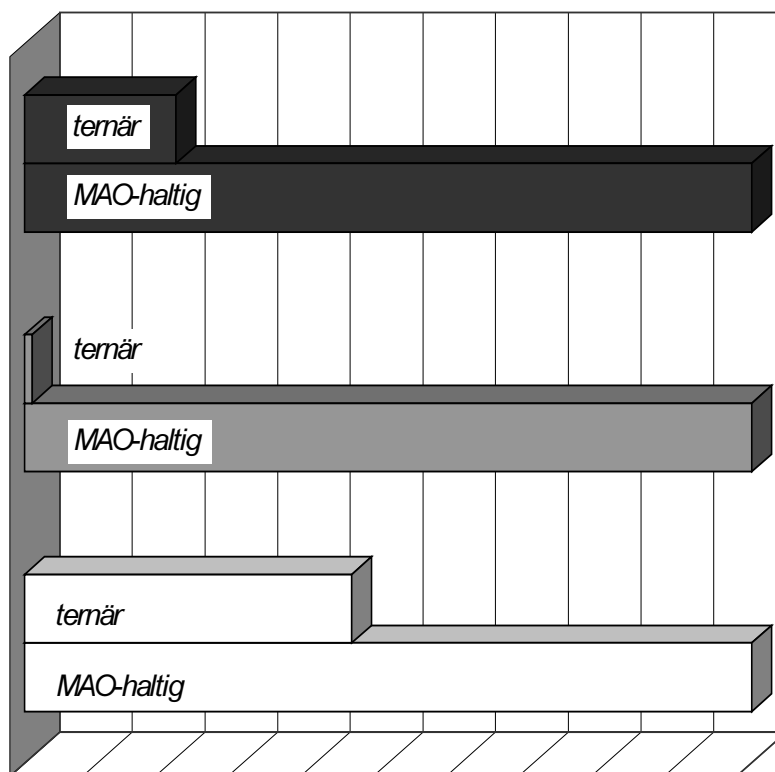


Abbildung 99: Vergleich von Produktivität, Halbwertszeit und zahlenmittlerem Molekulargewicht der Polymere bei Polymerisationen des $[(2\text{-MeO-3-Me)Bz}] \text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23**

■ Produktivität; ■ Halbwertszeit; □ zahlenmittleres Molekulargewicht

T = 100 °C; p = 7 MPa; Al = 1 bzw. 1,1 mmol

Dieser Vergleich zeigt, wie wichtig die Optimierung des Katalysatorsystems ist und wie stark der Einfluß des Cokatalysators auf die Polymerisationseigenschaften sein kann. Die extremen Unterschiede der verschiedenen Katalysatorsysteme wurden in diesem Fall durch die Donorfunktion des Metallocens hervorgerufen. Bei beiden Aktivierungsmethoden sind Reaktionen der Aluminiumalkyle mit den Donorliganden möglich. Der Versuch der Aufklärung dieser Vorgänge ist bereits in Kapitel 8.3 erfolgt.

10. Zusammenfassung

Metallocenhaltige Katalysatorsysteme sind in den Blickpunkt des Interesses geraten, da sie hohe Produktivitäten aufweisen und die erhaltenen Polymere hervorragende Produkteigenschaften besitzen. Neben vielen Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen und Drücken sind nur wenige bei höheren Temperaturen und Drücken bekannt. Gerade solche Untersuchungen sind für weitere Erfolge metallocenhaltiger Katalysatorsysteme im industriellen Einsatz, insbesondere der Lösungspolymerisation, wichtig. Industrielle Lösungspolymerisationen werden bei Monomerdrücken zwischen 0,5 und 10 MPa durchgeführt. Die Temperatur wird mindestens so hoch gewählt, daß das Polymer im Reaktionsmedium gelöst ist.

Ziel dieser Arbeit war es metallocen-katalysierte Ethenpolymerisationen unter den Bedingungen der Lösungspolymerisation zu untersuchen. Hierfür wurde eine semikontinuierlich betriebene Polymerisationsapparatur aufgebaut, die für Drücke bis 10 MPa und Temperaturen bis 200 °C ausgelegt ist.

Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C und bei Ethendrücken zwischen 2 und 7 MPa durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Toluol benutzt, welches häufig bei Polymerisationen mit metallocenhaltigen Katalysatorsystemen verwendet wird.

- Zur Erfassung kinetischer Daten war es wichtig die Phasenzusammensetzung im Reaktor zu bestimmen und Kenntnis über die Löslichkeit des Polymers zu erhalten. Hierfür wurden Messungen des Systems Ethen/Toluol und Ethen/Toluol/Polymer durchgeführt. Die Anzahl der Messungen konnte durch den Einsatz von Simulationsrechnungen klein gehalten werden.
- Am Beispiel des Katalysatorsystems $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ konnte die Abhängigkeit der Polymerisation von der Metallocen-, Aluminiumalkyl- und Monomerkonzentration sowie der Temperatur bestimmt werden.

- Erstmals wurde in dieser Arbeit eine systematische Untersuchung der Deaktivierung katalytisch aktiver Metallocenspezies unter den Bedingungen der Lösungspolymerisation des Ethens durchgeführt.
- Mit vergleichenden Polymerisationen unterschiedlicher metallocenhaltiger Katalysatorsysteme konnte der Einfluß des Ligandensystems der Metallocene auf Deaktivierung, Produktivität und Polymereigenschaften untersucht werden.
- Es wurden zweie donorfunktionalisierte Metallocene synthetisiert. Diese und weitere neue Metallocene wurden auf ihr Polymerisationsverhalten in der Mitteldruckpolymerisation untersucht. Dabei erzeugte Polymere besitzen neue, anwendungstechnisch interessante Polymereigenschaften.

10.1 Phasenzusammensetzung und Polymerlöslichkeit

Phasengleichgewichtsuntersuchungen des Systems Toluol/Ethen ergaben, daß im Reaktor zwei Phasen vorhanden sind. Dabei erhaltene Meßwerte konnten mit der Peng-Robinson-Gleichung beschrieben werden. Hierfür wurden Van der Waals Mischungsregeln unter Verwendung eines anpaßbaren, binären Wechselwirkungsparameters k_{ij} benutzt. Für den Parameter k_{ij} wurde eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Aufgrund von Simulationsrechnungen konnte auf weitere Messungen verzichtet werden.

Die Messungen und Berechnungen zeigten, daß die Gasphase vorwiegend aus Ethen besteht. Die Flüssigphase besteht aus einem Gemisch von Toluol/Ethen, das bei Dichten zwischen 580 und 800 g/l bis zu 75 mol% Ethen enthält. Die Konzentration des Ethens in der Flüssigphase nimmt bei 100°C im Bereich zwischen 0 bis 10 MPa proportional zum Ethendruck zu. Bei Temperaturerhöhung verringert sich die Konzentration des Ethens in der Flüssigphase.

Die Löslichkeit eines typischen Metallocenpolymers in der Flüssigphase des Systems Toluol/Ethen wurde bei einem Druck von 7 MPa untersucht. Das Polymer war bei Temperaturen über 83 °C löslich. Unterhalb dieser Temperatur konnte ein Ausfallen des Polymers beobachtet werden. Für die Polymerisationsversuche bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C bedeutet dies, daß die

Reaktionen in homogener Flüssigphase stattfinden. Diffusionshemmung während der Polymerisation kann weitgehend ausgeschlossen werden.

10.2 Einfluß von Metallocen-, Aluminiumalkyl- und Monomerkonzentration

Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der Metallocen-, Aluminiumalkyl- und Monomerkonzentration wurden mit dem Katalysatorsystem $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ durchgeführt.

Durch Variation der Metallocenkonzentrationen konnte die Reaktionsordnung bezüglich der katalytisch aktiven Spezies zu Eins bestimmt werden. Daneben wurde festgestellt, daß zur Durchführung der Polymerisation eine Mindestkonzentration an Metallocen benötigt wird. Diese Mindestkonzentration ist durch Deaktivierungsvorgänge der polymerisationsaktiven Spezies bedingt. Der Anteil inaktiver Spezies steigt mit zunehmender Polymerisationstemperatur an.

Variationen der Konzentration des TiBAs im Reaktor zeigten, daß unterhalb einer Mindestkonzentration an Aluminiumalkyl ($0,6 \text{ mmol/l}_{\text{Reaktor}}$) keine Polymerisation zu beobachten ist. Bei der Optimierung der Aluminiumalkylmenge im Reaktor wurden die höchsten Produktivitäten erhalten, wenn die Aluminiumalkylkonzentration größer als $1,8 \text{ mmol/l}_{\text{Reaktor}}$ war. Die zahlenmittleren Molekulargewichte und die Polydispersitäten der erhaltenen Polymere waren unabhängig von der Aluminiumalkylkonzentration. Dies zeigt, daß keine Übertragung einer wachsenden Polymerkette vom katalytisch aktiven Zentrum auf ein Aluminiumalkyl stattfindet.

TiBA wurde auch dem Katalysatorsystem als Cokatalysator zugesetzt, in dem es als Alkylierungsreagenz für die Metallocenhalide und möglicherweise als Komplexbildner für die Metallocenkationen wirkt. Eine Erhöhung des $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnisses in der Katalysatorlösung bewirkte bei *ansa*-Metallocenen eine Steigerung der Produktivität. Die höchsten Produktivitäten wurden bei $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnissen ≥ 200 erhalten. Bei unverbrückten Metallocenen bewirkte eine Erhöhung des $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ -Verhältnisses in der Katalysatorlösung eine Abnahme der Pro-

duktivität. Es wurde kein Einfluß des [Al]/[Zr]-Verhältnisses in der Katalysatorlösung auf Molekulargewichte und Polydispersitäten der Polymere beobachtet.

Erstmals erfolgte die Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Ethens bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. Durch Variation der Ethenkonzentration in der Flüssigphase wurde die Reaktionsordnung bezüglich des Ethens bei Temperaturen von 100 °C und Ethendrücken zwischen 2 und 7 MPa zu Zwei bestimmt. Eine solche Reaktionsordnung kann durch die häufig postulierte Beteiligung einer zweiten Monomereinheit bei der Insertionsreaktion erklärt werden (*trigger-* bzw. *pull-in-Mechanismus*). In Bezug auf hohe Raum-Zeit-Ausbeuten sind daher Lösungspolymerisationen bei hohen Monomerkonzentrationen bzw. hohen Ethendrücken durchzuführen. Erhöhte Monomerkonzentrationen bewirken zudem einen Anstieg der Molekulargewichte der erzeugten Polymere.

10.3 Deaktivierung

Bei Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Polymerisationsgeschwindigkeit zeigten alle Katalysatorsysteme eine Geschwindigkeitsabnahme mit der Zeit. Diese Abnahme ist auf Deaktivierungsreaktionen der katalytisch aktiven Spezies zurückzuführen. Der Verlauf konnte mit einer Ausnahme jeweils mit einer Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies nach einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden. Einzig die Deaktivierung des Systems $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26**/TiBA/[HNPhMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ kann entweder mit zwei parallel verlaufenden Deaktivierungsreaktionen nach erster Ordnung oder mit einer Deaktivierungsreaktion nach zweiter Ordnung beschrieben werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung sind ein Maß für die Thermostabilität der Metallocene. Eine anschaulichere Größe ist die Halbwertszeit der Deaktivierung, die sich bei einer Kinetik erster Ordnung umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstanten verhält. Polymerisationen mit dem System $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ /TiBA/[HNPhMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ zeigten, daß die Deaktivierung unabhängig von Monomer- und TiBA-Konzentration ist. Monomere und TiBA

sind somit nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt der Deaktivierung der polymerisationsaktiven Spezies dieses Katalysatorsystems beteiligt. Die Polydispersitäten der erhaltenen Polymere von etwa Zwei belegen, daß trotz Deaktivierung ein einheitliches, polymerisationsaktives Zentrum vorliegt.

Polymerisationen mit weiteren *ternären* Katalysatorsystemen zeigten, daß Systeme, die die *ansa*-Metallocene $rac\text{-Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ und $\text{PhC}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$ enthalten, die größten Halbwertszeiten und damit die größte thermische Stabilität aufweisen. Die Halbwertszeiten der Deaktivierung der Katalysatorsysteme $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ sind um den Faktor Zwei niedriger, die Halbwertszeiten der *ternären* Katalysatorsysteme, die die donorfunktionalisierten Metallocene **17** und **23** enthalten, um den Faktor Sechs. Ursache für die geringere Thermostabilität der donorfunktionalisierten Metallocene könnten Reaktionen des Donoratoms mit Aluminiumalkylen sein.

Daß auch die Art des Cokatalysators einen erheblichen Einfluß auf die Deaktivierung hat, konnte bei Polymerisationen *MAO-haltiger* Systeme beobachtet werden. Im Gegensatz zu Polymerisationen, die mit *ternären* Katalysatorsystemen auf Basis donorfunktionalisierter Metallocene **17** und **23** durchgeführt wurden, zeigten Polymerisationen mit den donorfunktionalisierten Metallocene **17**, **23**, **24** und **25** nach Aktivierung mit MAO nahezu keine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit. Da fast keine Deaktivierung der *MAO-haltigen* Systeme zu beobachten war, lag die Produktivität ebenfalls höher als die Produktivität bei Polymerisationen mit *ternären* Katalysatorsystemen. Daneben wurden mit den *MAO-haltigen* Systemen Polymere mit einer veränderten Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichte es, für das Katalysatorsystem $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2/\text{TiBA}/[\text{HNPhMe}_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ die Aktivierungsenergie der Deaktivierung der katalytisch aktiven Spezies zu ermitteln. Für die Aktivierungsenergie der Deaktivierung wurde ein Wert von 48,5 KJ/mol erhalten. Mit diesem

Wert konnten in Verbindung mit der Erkenntnis, daß die Deaktivierung erster Ordnung bezüglich der polymerisationsaktiven Spezies ist, Deaktivierungsverläufe simuliert werden.

10.4 Donorfunktionalisierte Metallocene

Die Synthese der Metallocene [(2-MeO-3-Me)Bz]₂SiCp₂ZrCl₂ **17** und [(2-MeO-3-Me)Bz]MeSiCp₂ZrCl₂ **23** erfolgte nach dem folgenden Schema:

Reaktion des Dimethylanisolanions **5** mit Trichlormethylsilan **20** bzw. Siliciumtetrachlorid **7** führte zu den entsprechenden Dichlorsilanen **8** und **19**. Anschließend Reaktion mit Cyclopentadienyllithium **10** bewirkte die Substitution der Chlorliganden. Als Produkt wurden die Liganden **12** und **21** erhalten. Zur Darstellung der Metallocene wurden die Liganden **12** und **21** mit Kaliumhydrid **14** deprotoniert und mit Bis(tetrahydrofuran)zirkoniumtetrachlorid **16** umgesetzt.

Bei Verwendung der donorfunktionalisierten Metallocene in *ternären* Katalysatorsystemen wurde während der Polymerisation eine schnelle Deaktivierung der Systeme beobachtet. Polymerisationen mit *MAO-haltigen* Systemen dieser Metallocene zeigten hohe Thermostabilitäten und Produktivitäten. Bei den Polymerisationen der Katalysatorsysteme **17**/MAO, **23**/MAO, **24**/MAO und **25**/MAO wurden Polymere mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten. Solche Polymere sind aus anwendungstechnischen Aspekten sehr günstig. Besonders für Spritzgußprodukte sind die Polymere gut geeignet. Aus diesem Grund wurden die Katalysatorsysteme auf Basis der donorfunktionalisierten Metallocene zum Patent angemeldet.

Die bimodale Molekulargewichtsverteilung der Polymerproben konnte durch Addition zweier Schulz-Flory-Verteilungen beschrieben werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß in den *MAO-haltigen* Katalysatorsystemen auf Basis der donorfunktionalisierten Metallocene zwei polymerisationsaktive Spezies vorhanden sind. Möglicherweise werden unterschiedliche Spezies aufgrund von Reaktionen des MAOs mit den Donorfunktionen der Metallocene gebildet.

11. Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Reaktionen mit Metallocenen fanden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit statt. Hierzu wurden die Arbeitsoperationen mit der Schlenktechnologie unter Verwendung von Argon als Schutzgas durchgeführt. Die benutzten Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült.

11.1 Chemikalien

11.1.1 Gase

Argon 4.8 und Stickstoff 5.0 der Firma Linde wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Das zur Polymerisation eingesetzte Monomer Ethen 2.8 (Firma Linde) wurde vor dem Einsatz zur Polymerisation mit Molekularsieb AF 25 und AF 125 der Firma Engelhard getrocknet und unter Verwendung des Katalysators R3-11 der BASF AG gereinigt.

11.1.2 Lösungsmittel

Zur Trocknung wurden Toluol und Hexan über Natrium-Kalium-Legierung refluxiert. Dichlormethan und Pentan sowie die zur NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Hexadeuterobenzol und Deuteriochloroform wurden über Calciumhydrid getrocknet.

Sowohl Tetrahydrofuran als auch Diethylether wurden über Kaliumhydroxid gelagert, über Kieselgel filtriert und über Calciumhydrid destilliert. Abschließend wurde Tetrahydrofuran über Natrium-Kalium-Legierung und Diethylether über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Das zur Gelpermeationschromatographie (GPC) verwendete 1,2,4-Trichlorbenzol wurde nach Destillation über eine Füllkörperkolonne verwendet.

11.1.3 Metallocene

Die Metallocene Diphenylcarbyl(η^5 -cyclopentadienyl- η^5 -9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid $\text{Ph}_2\text{C}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2$, *rac*-Dimethylsilylbis(η^5 -indenyl)zirkoniumdichlorid *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Bis(η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Cp_2ZrCl_2 und Bis(*n*-Butyl- η^5 -cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ wurden freundlicherweise von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

Für die Bereitstellung der Metallocene Bis[(*N,N*-di(trimethylsilyl))amidodimethylsilyl(η^5 -cyclopentadienyl)]zirkoniumdichlorid $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ **26**,²⁰⁷ Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(*o*-methoxymethylbenzothiophenyl)methylsilylzirkoniumdichlorid $[\text{Ind}']\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **25**²¹³ und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(3-ethoxypropyl)methylsilylzirkoniumdichlorid $[\text{EtOPr}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **24**²¹³ bin ich Dr. A. Rau und Dr. A. Dyroff dankbar.

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirkoniumdichlorid $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **17** und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilylzirkoniumdichlorid $[(2\text{-MeO-3-Me})\text{Bz}]\text{MeSiCp}_2\text{ZrCl}_2$ **23** wurden nach den Vorschriften in den Kapiteln 11.4 und 11.5 synthetisiert.

11.1.4 Sonstige Chemikalien

Das Aluminiumalkyl TiBA (Firma Witco), 30%ige Lösung MAO in Toluol (Firma Witco) und der Aktivator *N,N*-Dimethylphenylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurden freundlicherweise von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

Das zur Filtration eingesetzte Celite 545 (Porengröße 20-45 μm) der Firma Fluka wurde vor Verwendung 24 h im Vakuum ausgeheizt.

Bis(tetrahydrofuran)zirkoniumtetrachlorid $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ wurde nach der Vorschrift von Manzer dargestellt.²⁷

11.2 Durchführung der Phasengleichgewichtsmessungen

Die Phasengleichgewichtsmessungen wurden an einem im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Luft vorhandenen Hochdruckautoklaven durchgeführt.

Der Autoklave mit 750 ml Volumen wurde vor Meßbeginn mit Toluol und Ethen befüllt. Anschließend wurden der Meßdruck und die Meßtemperatur eingestellt und die Mischung durch Schütteln homogenisiert. Nach Einstellen des Gleichgewichts wurden Proben aus Gas- und Flüssigphase genommen, die in flüssigem Stickstoff tiefgefroren wurden (zur Probennahme siehe Nieszporek⁹⁶). Die Proben wurden mit evakuierten Glaskolben bekannten Volumens verbunden. Anhand des sich einstellenden Partialdruckes wurde die Ethenmenge bestimmt. Die Toluolmenge konnte durch Auswaage der Proben ermittelt werden.

Zur Durchführung der Trübungspunktmessungen wurde der Autoklave mit Polymer, Ethen und Toluol befüllt, aufgeheizt und der Meßdruck eingestellt. Nach Homogenisierung der Mischung wurde der Reaktor langsam abgekühlt (ca. 1°C/5 min), wobei die Flüssigphase durch ein Saphierfenster, das von der Rückseite beleuchtet war, beobachtet wurde. Der Trübungspunkt machte sich durch Verdunklung der Lösung bemerkbar (zu weiteren Einzelheiten siehe Spahl⁹⁵).

11.3 Durchführung der Polymerisationen

Vor Beginn der Polymerisation wurden polymerisationsaktive Katalysatorsysteme nach einer Standardprozedur präpariert. Die Präparation erfolgte zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8). Alle Arbeitsschritte wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Verwendung von getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. In den Kapiteln 11.3.1 und 11.3.2 wird exemplarisch die Präparation eines *ternären* und eines *MAO-haltigen* Katalysatorsystems vorgestellt.

Die Polymerisationen wurden in dem in Kapitel 5 gezeigten Polymerisationsreaktor durchgeführt. Der Reaktor wurde vor Beginn der Polymerisation bei 140 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Anschließend wurde der Reaktor mit einer 0,02

molaren Lösung von TiBA in Toluol gespült und nach Entfernen der Lösung erneut bei 140 °C evakuiert.

Zur Polymerisation wurde der Reaktor mit der entsprechenden Menge Toluol (Kapitel 4.4.2), das bereits die benötigte Menge *scavenger* enthielt (zumeist 1 mmol TiBA, Kapitel 6.4), befüllt. Nach Temperieren des Reaktors wurde der gewünschte Ethendruck durch Zugabe von Ethen eingestellt. Durch kräftiges Rühren (2000 U/min) wurde der Reaktorinhalt äquilibriert (etwa 10 Minuten).

Die Polymerisation wurde durch Injektion von 5 ml einer Katalysatorlösung gestartet. Über die Konzentration der Katalysatorlösung konnte die gewünschte Konzentration im Reaktor eingestellt werden.

Während der Polymerisation wurden Druck und Temperatur im Reaktor und im Vorratsgefäß unter Verwendung eines selbstentwickelten Programmes mit einem Computer *online* erfaßt (Anhang II). So war die Überwachung der Polymerisation möglich. Die Polymerisationen wurden bei konstantem Druck, Temperatur und Rührgeschwindigkeit (1000 U/min) durchgeführt. Der Druck im Reaktor wurde durch Nachliefern von Ethen aus einem Vorratsgefäß konstant gehalten. Aufgrund der Druckabnahme im Vorratsgefäß konnte bei gleichzeitiger Messung der Temperatur im Vorratsgefäß der Ethenfluß in den Reaktor *online* berechnet werden.* Da die nachgelieferte Ethenmenge der durch Polymerisation verbrauchten Ethenmenge entspricht, ist hiermit die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit möglich.

Beendet wurde die Polymerisation durch Entspannung des Reaktors und durch Ablassen der Polymerlösung. Nach Ausfällen des Polymers mit Ethanol und Trocknung wurde das Polymer zerkleinert und homogenisiert. Danach stand das Polymer zur weiteren Analyse zur Verfügung.

11.3.1 Präparation eines *ternären* Katalysatorsystems

10 mg ($2,47 \cdot 10^{-5}$ mol) $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ wurden in 25 ml Toluol gelöst, mit 1,24 ml ($4,94 \cdot 10^{-3}$ mol) TiBA versetzt ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 200$) und 30 min bei Zimmertemperatur gerührt (Alkylierung des Metallocendichlorids). Anschließend wurde 1 ml

* Zur Berechnung war eine empirische Zustandsgleichung¹⁰⁴ in das Computerprogramm integriert.

dieser Lösung zu einer Lösung bestehend aus Toluol und 0,72 ml einer $1,7 \cdot 10^{-7}$ molaren Lösung von $[\text{HNPhMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ($[\text{B}]/[\text{Zr}] = 1,3$) in Toluol gegeben (Aktivierung des Katalysatorsystems). Diese Lösung wurde vor Einsatz in der Polymerisation 90 min gerührt.

11.3.2 Präparation eines Katalysatorsystems mit MAO

10 mg ($2,47 \cdot 10^{-5}$ mol) $[\text{n-BuCp}]_2\text{ZrCl}_2$ wurden in 25 ml Toluol gelöst. Anschließend wurde 1 ml dieser Lösung mit Toluol verdünnt und mit 2,0 ml einer 30%igen Lösung von MAO in Toluol versetzt ($9,9 \cdot 10^{-3}$ mol; $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 10.000$). Diese Lösung wurde vor Einsatz in der Polymerisation 90 min gerührt.

11.4 Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid 17

11.4.1 Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan 8

7,8 g (67 mmol) TMEDA **4** und 9,5 ml (67 mmol) 2,6 Dimethylanisol **2** wurden in 200 ml Hexan vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wurden 42 ml (67 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium **3** in Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 6 Stunden gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete.

Bei -40°C wurde die Suspension zu einer Lösung von 15 ml (130 mmol) Siliciumtetrachlorid **7** in 150 ml Hexan gegeben. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Niederschlag in Hexan und Dichlormethan suspendiert, über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Destillation im Hochvakuum lieferte bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 140°C 5,4 g (20,1 mmol; 30 % d. Th.) 2-Methoxy-3-methylbenzyltrichlorsilan **9**.

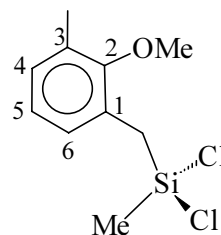
Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** destillierte bei 210°C und $6 \cdot 10^{-4}$ mbar als zähes, hellgelbes Öl. Es wurden 7,1 g (19,2 mmol; 29 % d. Th.) in Form zweier Isomere erhalten.

2-Methoxy-3-methylbenzyltrichlorsilan **9** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3)

$\delta =$ 7,06 – 6,91	(m, 3H, H ⁴ , H ⁵ , H ⁶)
3,72	(s, 3H, OCH_3)
2,94	(s, 2H, ArCH_2Si)
2,29	(s, 3H, ArCH_3)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3)

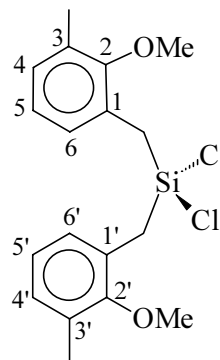
$\delta =$ 156,3	(q, C ²)
131,1 125,3	(q, C ¹ , C ³)
129,9; 128,0; 123,9	(C ⁴ , C ⁵ , C ⁶)
59,9	(OCH_3)
26,6	(sek, ArCH_2Si)
16,2	(ArCH_3)

Masse:(EI) $m/z = 268$ ($\text{M}^{+\bullet}$) 253 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{CH}_3$) 135 ($2\text{-MeO-3-MeBz}^{+\bullet}$) 105 ($3\text{-MeBz}^{+\bullet}$)Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** liegt in Form zweier Isomere vor. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3)

$\delta =$ 7,00 – 6,80	(m, 6H, H ⁴ , H ⁵ , H ⁶ , H ^{4'} , H ^{5'} , H ^{6'})
3,64 / 3,58	(s, 6H, OCH_3)
2,68 / 2,35	(s, 4H, ArCH_2Si)
2,25 / 2,24	(s, 6H, ArCH_3)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3)

$\delta =$ 156,3 / 156,2	(q, C ² , C ^{2'})
131,1 / 130,9; 127,7	(q, C ¹ , C ³ , C ^{1'} , C ^{3'})
129,3; 128,3; 123,9 / 123,8	(C ⁴ , C ⁵ , C ⁶ , C ^{4'} , C ^{5'} , C ^{6'})
59,8 / 59,4	(OCH_3)
23,2 / 19,3	(sek, ArCH_2Si)
16,4	(ArCH_3)



Masse:(FD) $m/z = 368$ ($M^{+\bullet}$)

Masse:(EI) $m/z = 233$ ($M^{+\bullet} - (2\text{MeO}-3\text{-Me})\text{Bz}^{\bullet}$)

218 ($M^{+\bullet} - (2\text{MeO}-3\text{-Me})\text{Bz}^{\bullet}; - \text{Me}^{\bullet}$)

105 ($3\text{-MeBz}^{+\bullet}$)

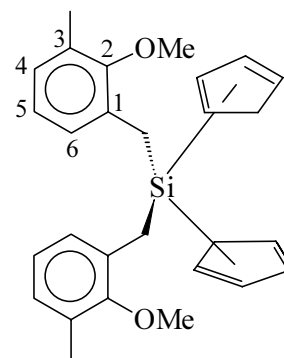
11.4.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12**

2,9 ml (35 mmol) Cyclopentadien **10** wurden in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wurden 21,9 ml einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium **3** in Hexan zugetropft. Die entstandene Suspension wurde unter Eisbadkühlung mit 4,1 g (11 mmol) Bis(2-methoxy-3-methylbenzyl)dichlorsilan **8** in 100 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Es entstand eine gelbe Lösung, die zu einem orangefarbenen Öl eingengt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolisiert wurde. Nach Extraktion mit Diethylether, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurden 4,3 g (10 mmol; 90 % d. Th.) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-di(2-Methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** erhalten

Aufgrund 1,5-sigmatroper Wasserstoffumlagerung liegen mehrere Isomere vor. Dies macht sich durch breite Signale im ^1H -NMR –Spektrum bemerkbar.

^1H -NMR (300 MHz; CDCl_3)

$\delta =$ 6,97-6,83	(m, 6H, H^4 , H^5 , H^6)
6,81-6,60; 6,23-6,14	(m, CH von C_5H_5)
3,63-3,62; 3,58-3,56	(m, CH_2 von C_5H_5 , OCH_3)
2,76 – 2,74	(m, CH von C_5H_5)
2,29-2,21	(m, 10H, ArCH_2Si , ArCH_3)



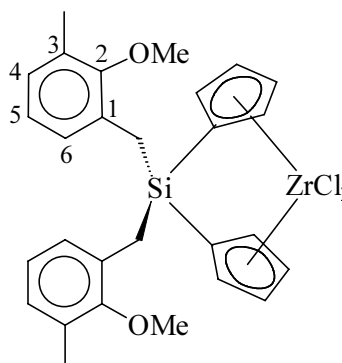
11.4.3 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid **17**

Zu 1,28 g Kaliumhydrid **14** (32 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4,3 g (10 mmol) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde zwei Stunden gerührt und anschließend von nicht umgesetztem Kaliumhydrid **14** abgetrennt.

Zu einer Lösung von 4,5 g $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{ THF}$ **16** (12 mmol) in 15 ml Tetrahydrofuran wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Lösung des Dianions **15** getropft. Nach Auftauen über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan behandelt und über Celite filtriert. Im Filtrat waren 4,3 g Rohprodukt enthalten. Es wurde zunächst mit 10 ml Hexan gewaschen und anschließend im Soxhlet mehrfach mit heißem Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Die Ausbeute betrug 1,4 g (2,38 mmol; 24% d. Th.) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silylzirconiumdichlorid **17**, das als weißes Pulver erhalten wurde.

^1H -NMR (300 MHz)

	CDCl_3	C_6D_6	
$\delta =$	7,02 - 6,90	6,97 – 6,83	(m, 6H, H^4 , H^5 , H^6)
	6,86	6,76	(pt, $^3J = 2,4\text{ Hz}$, 4H C_5H_4)
	5,81	5,74	(pt, $^3J = 2,4\text{ Hz}$, 4H C_5H_4)
	3,68	3,29	(s, 6H, OCH_3)
	2,76	2,58	(s, 4H, ArCH_2Si)
	2,87	2,13	(s, 6H, ArCH_3)



^{13}C -NMR (75 MHz)

	CDCl_3	C_6D_6	
$\delta =$	156,3	156,6	(q, C^2)
	131,5; 129,1	131,3; 129,1	(q, C^1, C^3),
	130,0; 128,2; 124,5	130,4; 128,6; 124,5	($\text{C}^4, \text{C}^5, \text{C}^6$)
	128,5; 115,2	128,9; 114,8	(C_5H_4)
	109,2	109,3	(q; C_5H_4)
	59,8	59,2	(OCH_3)
	16,5	16,3	(ArCH_3)
	14,9	14,9	(sek, ArCH_2Si)

Masse:(FD) $m/z = 588$ ($\text{M}^{+\bullet}$)

294 (2-MeO-3-MeBzSiCp $_2^{+\bullet}$)

135 (2-MeO-3-MeBz $^{+\bullet}$)

Masse:(EI) $m/z = 453$ ($\text{M}^{+\bullet}$, -2-MeO-3-MeBz $^{\bullet}$)

105 (3-MeBz $^{+\bullet}$)

11.5 Darstellung von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)-methylsilylzirkoniumdichlorid **23**

11.5.1 (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19**

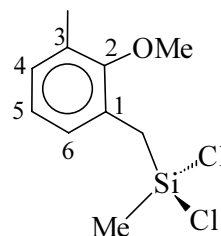
7,8 g (67 mmol) TMEDA **4** und 9,5 ml (67 mmol) 2,6 Dimethylanisol **2** wurden in 200 ml Hexan vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wurden 42 ml (67 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium **3** in Hexan zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 6 Stunden gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete.

Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Suspension zu einer Lösung von 50 ml (425 mmol) Methyltrichlorsilan **20** in 150 ml Hexan gegeben. Nach Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Niederschlag in Hexan und Dichlormethan suspendiert, über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Destillation im Hochvakuum

lieferte bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und 120°C (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19** als farbloses Öl. Es wurden 2,1 g (10 mmol; 15 % d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3)

$\delta =$	7,03 – 6,94	(m, 3H, H^4 , H^5 , H^6)
	3,72	(s, 3H, OCH_3)
	2,69	(s, 2H, ArCH_2Si)
	2,30	(s, 3H, ArCH_3)
	0,70	(s, 3H, SiCH_3)



$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz; CDCl_3)

$\delta =$	156,1	(q, C^2)
	131,2; 127,7	(q, C^1 , C^3)
	129,4; 128,3; 124,1	(C^4 , C^5 , C^6)
	59,8	(OCH_3)
	25,2	(sek, ArCH_2Si)
	16,3	(ArCH_3)
	4,9	(SiCH_3)

Masse:(EI) $m/z = 248$ ($\text{M}^{+\bullet}$)

233 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{Me}^\bullet$)

135 ((2-MeO-3-Me)Bz $^{+\bullet}$)

105 (3-MeBz $^{+\bullet}$)

11.5.2 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21**

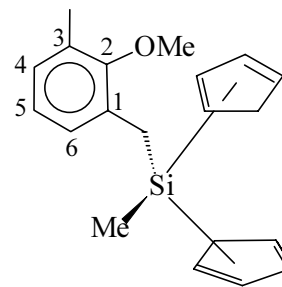
2,1 ml (25 mmol) Cyclopentadien **10** wurden in 45 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Unter Eisbadkühlung wurden 15,7 ml einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium **3** in Hexan zugetropft. Die entstandene Suspension wurde unter Eisbadkühlung mit 2,5 g (10 mmol) (2-Methoxy-3-methylbenzyl)methyldichlorsilan **19** in 20 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Es entstand eine gelb-rötliche Lösung, die zu einem roten Öl eingengt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert wurde. Nach Extraktion mit Diethylether, Trocknen über Magnesiumsulfat und

Entfernen des Lösungsmittels wurden 2,8 g (9,1 mmol; 91 % d. Th.) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21** erhalten

Ebenso wie bei Bis(η^5 -cyclopentadienyl)di(2-methoxy-3-methylbenzyl)silan **12** liegen auch hier mehrere Isomere aufgrund 1,5-sigmatroper Wasserstoffumlagerung vor. Dies macht sich durch breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum bemerkbar.

^1H -NMR (300 MHz; CDCl_3)

$\delta =$	6,98-6,80	(m, 3H, H ⁴ , H ⁵ , H ⁶)
	6,64-6,36	(m, 4H, CH von C_5H_5)
	3,77-3,64	(m, 3H, OCH_3)
	3,53-3,26	(m, CH_2 von C_5H_5)
	2,91-3,08	(m, CH von C_5H_5)
	2,28-2,20	(m, 5H, ArCH_2Si , ArCH_3)
	0,17-0,00	(m; 3H, SiCH_3)



11.5.3 Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilyl-zirkoniumdichlorid **23**

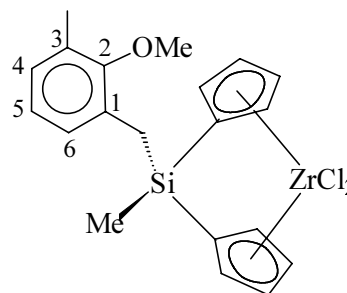
Zu 0,80 g Kaliumhydrid **14** (20 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran wurden bei -40°C 2,7 g (8,75 mmol) Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilan **21** in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach Erwärmen auf Eisbadtemperatur wurde 4 Stunden gerührt und bei Raumtemperatur weitere 2 Stunden. Anschließend wurde von unumgesetztem Kaliumhydrid **14** abgetrennt.

Zu einer Lösung von 3,3 g $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ **16** (8,75 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran wurde die Lösung des Dianions **22** bei -78°C getropft. Nach Auftauen über Nacht wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan behandelt und über Celite filtriert. Im Filtrat waren 3,6 g Rohprodukt enthalten. Dieses wurde mit 20 ml Hexan gewaschen, wobei 2,5 g (5,3 mmol; 60 % d. Th.) nahezu reines Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(2-methoxy-3-methylbenzyl)methylsilyl-zirkoniumdichlorid **23** als braunes Pulver erhalten wurden.

Hellbraune Kristalle konnten durch Kristallisation aus Hexan/Dichlormethan erhalten werden.

^1H -NMR (300 MHz CDCl_3)

$\delta =$	7,08 - 6,92	(m, 3H, H^4 , H^5 , H^6)
	6,89	(pt, $^3J = 2,4$ Hz, 4H C_5H_4)
	5,93	(pt, $^3J = 2,4$ Hz, 4H C_5H_4)
	3,72	(s, 3H, OCH_3)
	2,79	(s, 2H, ArCH_2Si)
	2,28	(s, 3H, ArCH_3)
	0,63	(s, 3H, SiCH_3)



^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3)

$\delta =$	156,1	(q, C^2)
	131,4; 129,1	(q, C^1 , C^3),
	129,7; 128,0; 124,3	(C^4 , C^5 , C^6)
	129,7; 127,0; 115,3; 113,7	(C_5H_4)
	109,1	(q, C_5H_4)
	59,7	(OCH_3)
	16,3	(ArCH_3)
	15,7	(sek, ArCH_2Si)
	-6,6	(SiCH_3)

Masse:(FD) $m/z = 468$ ($\text{M}^{+\bullet}$)

Masse:(EI) $m/z = 334$ ($\text{M}^{+\bullet}$, -2-MeO-3-MeBz $^{\bullet}$)

11.6 Analytik

11.6.1 Analytik niedermolekularer Verbindungen

Die NMR-Spektren wurden auf den Geräten ARX 300 und AC 300 der Firma Bruker aufgenommen. Für ^1H -NMR-Spektren betrug die Resonanzfrequenz 300 MHz, für ^{13}C -NMR-Spektren 75 MHz.

Zur Aufnahme von Massenspektren stand das Gerät MAT 311-A der Firma Varian mit der Recheneinheit Teknivent/One (Ver. 3.1) zur Verfügung.

11.6.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Ermittlung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen kam eine Hochtemperatur GPC 150 C plus der Firma Waters zum Einsatz. Zur Auswertung der Meßdaten wurde das Programm PSS GPC Version 4.02 von der Firma PSS verwendet. Die Meßbedingungen sind im Folgenden angegeben:

Eluent:	1,2,4-Trichlorbenzol
Trennsäulen:	drei hintereinandergeschaltete Säulen HAT 3/4/5 Waters Styragel
Detektor:	Differentialrefraktometer RI 150 Viskositätsdetektor 150R der Firma Viskotek
Flußrate:	1 ml/min
Probenkonzentration:	1,25 g/l
Probenvolumen:	200 µl
Probenlösetemperatur:	140°C
Säulentemperatur:	140°C
Stabilisator:	4,4'-Thiobis(2-tert.-butyl-5-methylphenol)
interner Standard:	o-Xylol

Vor Durchführung der Messung wurden die Polymere 24 Stunden bei 140 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und filtriert. Nach Zugabe des internen Standards konnten die Proben vermessen werden.

Die Auftrennung der Proben auf den Trennsäulen erfolgt aufgrund des hydrodynamischen Volumens der gelösten Polymere und liefert somit keine direkte Aussage über die Molekulargewichte der Polymere. Aus diesem Grund wird die Messung von Molekulargewichten mit der GPC als Relativmethode bezeichnet.

- **Kalibrierung mit Polyethylen-Standards^{*}**

Zur Bestimmung von Molekulargewichten mit einer relativen Meßmethode ist es günstig eine Eichung mit engverteilten Polymerstandards gleichen Typs durchzuführen und über diese Eichung die Molekulargewichte der unbekannten Polymer-

^{*} Die verwendete Eichung ist an den Grafiken angegeben.

proben zu ermitteln. Zur Kalibrierung der GPC wurden die folgende Polyethylen-Standards (HDPE) der Firma Polymer Standards Service (PSS) verwendet. Alle Standards wiesen Polydispersitäten im Bereich von 1,0 - 1,7 auf.

M_p : 507, 1.180, 2.030, 22.000, 33.500, 66.000, 77.500, 126.000, 145.500

- **Kalibrierung mit Polytyrol-Standards***

Da die Polyethylen-Standards nicht den gesamten Zeitraum dieser Arbeit zur Verfügung standen, wurde ein Teil der Polymerproben nach Kalibrierung der GPC-Apparatur mit Polystyrol-Standards ausgewertet. Die engverteilten Eichproben wurden von den Firmen Polymer Standards Service (PSS)[#] und Polymer Laboratories LTD bezogen.

M_p : 1.010[#], 2.550, 7.440[#], 19.600[#], 47.000, 115.000, 490.000, 1.150.000,
2.430.000, 3.840.000[#]

11.6.3 Differential Scanning Calometrie (DSC)

Die Bestimmung von Schmelzpunkten und Schmelzenthalpien der Polymerproben erfolgte mit Hilfe einer DSC 6 der Firma Perkin-Elmer. Zur Auswertung wurde das Programm Pyris Software für Windows (Version 2.04) verwendet. Das Gerät wurde mit Indium kalibriert.

Die Proben wurden zur Eliminierung der „thermischen Vorgeschichte“ zunächst mit 20 °C/min auf 160 °C aufgeheizt und direkt im Anschluß daran auf 20 °C „abgeschreckt“. Anschließend wurden die Proben erneut mit 2 K pro Minute aufgeheizt. Als Schmelzpunkt wurde das Peakmaximum der aufgenommenen Kurven des zweiten Aufheizzyklus gewählt.

Die Schmelzpunkte aller erhaltenen Polymere lagen im Bereich zwischen 134 und 138 °C. Für die Schmelzenthalpien wurden Werte zwischen 100 und 180 J/g gefunden. Es wurde keine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Monomer-, Metallocen- oder Aluminiumalkylkonzentration gefunden.

11.6.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren der Polymere wurden in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 4000 1/cm mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer IFS 48 der Firma Bruker aufgenommen und mit dem Programm PE 1000 ausgewertet. Zur Messung wurden Schmelzfilme mit einer hydraulischen Folienpresse bei 80 °C und einem Preßdruck von 1 MPa hergestellt.

Aus den erhaltenen Spektren können Verzweigungsgrad²⁴¹ und Doppelbindungsanteil²⁴² bei Kenntnis der Foliendicke¹⁴⁸ der Polymere bestimmt werden.

Die Anzahl an Verzweigungen lag bei allen Polymeren unter der Nachweisgrenze. Der Anteil an Doppelbindungen war sowohl bei Vinyl-, Vinyliden- und trans-Vinyliden-Gruppen geringer als eine Doppelbindung pro 1000 Kohlenstoffatome.

11.6.5 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Polymerdichte erfolgte nach DIN 53479 Verfahren A (Auftriebsmethode). Zur Messung wurden die Polymerfilmen, die zur IR-spektroskopischen Untersuchung hergestellt wurden, verwendet. Bei der Auftriebsmethode wird die Polymerdichte durch Differenzwägung - Differenz der Folienmasse in Luft und in Isododekan - gemäß Gleichung 43 ermittelt. Zur Ermittlung der Dichte wurde eine Waage A120S der Firma Satorius mit integriertem Dichteberechnungsprogramm genutzt.

$$\rho_{\text{Polymer}} = \frac{W_{\text{Luft}} \cdot \rho_{\text{Isododekan}}}{W_{\text{Luft}} - W_{\text{Isododekan}}} \quad \text{Gleichung 43}$$

ρ_{Polymer}	: Polymerdichte	[g/cm ³]
$\rho_{\text{Isododekan}}$: Dichte des Isododekans	[g/cm ³]
W_{Luft}	: Polymergewicht in der Luft	[g]
$W_{\text{Isododekan}}$: Polymergewicht in Isododekan	[g]

Die erhaltenen Polymere wiesen Dichten im Bereich zwischen 0,95 bis 0,98 g/cm³ auf. Ebenso wie auch bei den Schmelzpunkten wurde keine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Monomer-, Metallocen- oder Aluminiumalkylkonzentration gefunden.

12. Anhang

Anhang I: Herleitung der Gleichung 15

Grundgleichungen

$$V^{\text{ges}} = V^{\text{fl}} + V^{\text{g}} \quad \text{Gleichung 44}$$

$$V^{\text{I}} = V_{\text{m}}^{\text{I}} \cdot n^{\text{I}} \quad \text{Gleichung 45}$$

$$n_{\text{K}} = n_{\text{K}}^{\text{I}} + n_{\text{K}}^{\text{II}} \quad \text{Gleichung 46}$$

$$\text{für I = flüssig: } n^{\text{fl}} = \frac{n_{\text{K}}^{\text{fl}}}{x_{\text{K}}} \quad \text{Gleichung 47}$$

$$\text{für I = gasförmig: } n^{\text{g}} = \frac{n_{\text{K}}^{\text{g}}}{y_{\text{K}}}$$

V^{ges}	: Gesamtes Reaktorvolumen	[l]
V^{fl}	: Volumen der Flüssigphase	[l]
V^{g}	: Volumen der Gasphase	[l]
V_{m}	: Molares Volumen	[l/mol]
n	: Stoffmenge	[mol]
x_{K}	: Molenbruch Komponente K in der Flüssigphase	
y_{K}	: Molenbruch Komponente K in der Gasphase	
Index:	I : Phase, fl = Flüssigphase, g = Gasphase	
	K : Komponente; bei dieser Berechnung jeweils Toluol	

Einsetzen der Gleichung 45 in Gleichung 44:

$$V^{\text{ges}} = V_{\text{m}}^{\text{g}} \cdot n^{\text{g}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 48}$$

Einsetzen der Gleichung 47 (für die Gasphase) in Gleichung 48. Als Komponente K wird Toluol gewählt:

$$V^{\text{ges}} = V_{\text{m}}^{\text{g}} \cdot \frac{n_{\text{Toluol}}^{\text{g}}}{y_{\text{Toluol}}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 49}$$

Einsetzen der Gleichung 46 (für die Gasphase) in Gleichung 49:

$$V^{\text{ges}} = V_m^g \cdot \frac{n_{\text{Toluol}} - n_{\text{Toluol}}^{\text{fl}}}{y_{\text{Toluol}}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 50}$$

$$\Rightarrow V^{\text{ges}} = \frac{V_m^g \cdot n_{\text{Toluol}}}{y_{\text{Toluol}}} - \frac{V_m^g \cdot n_{\text{Toluol}}^{\text{fl}}}{y_{\text{Toluol}}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 51}$$

Einsetzen der Gleichung 47 (für die Flüssigphase) in Gleichung 51:

$$V^{\text{ges}} = \frac{V_m^g \cdot n_{\text{Toluol}}}{y_{\text{Tol}}} - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Touoll}} \cdot n^{\text{fl}}}{y_{\text{Toluol}}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 52}$$

Einsetzen der Gleichung 46 (für die Flüssigphase) in Gleichung 51:

$$V^{\text{ges}} = \frac{V_m^g \cdot V^{\text{Toluol}}}{y_{\text{Toluol}} \cdot V_m^{\text{Toluol}}} - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Toluol}} \cdot V^{\text{fl}}}{y_{\text{Toluol}} \cdot V_m^{\text{fl}}} + V^{\text{fl}} \quad \text{Gleichung 53}$$

$$\Rightarrow V^{\text{ges}} = \frac{V_m^g \cdot V^{\text{Toluol}}}{y_{\text{Toluol}} \cdot V_m^{\text{Toluol}}} + V^{\text{fl}} \left(1 - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Toluol}}}{V_m^{\text{fl}} \cdot y_{\text{Toluol}}} \right) \quad \text{Gleichung 54}$$

$$\Rightarrow \frac{V_m^g \cdot V^{\text{Toluol}}}{y_{\text{Toluol}} \cdot V_m^{\text{Toluol}}} = V^{\text{ges}} - V^{\text{fl}} \left(1 - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Toluol}}}{V_m^{\text{fl}} \cdot y_{\text{Toluol}}} \right) \quad \text{Gleichung 55}$$

$$\Rightarrow V^{\text{Toluol}} = \frac{V_m^{\text{Toluol}} \cdot y_{\text{Toluol}}}{V_m^g} \left[V^{\text{ges}} - V^{\text{fl}} \left(1 - \frac{V_m^g \cdot x_{\text{Toluol}}}{V_m^{\text{fl}} \cdot y_{\text{Toluol}}} \right) \right] \quad \text{Gleichung 15}$$

V^{Toluol}	: Volumen des zu dosierenden Toluols	[l]
V^{ges}	: Gesamtes Reaktorvolumen	[l]
V^{fl}	: Volumen der Flüssigphase	[l]
V_m^{Toluol}	: Molares Volumen des Toluols unter Füllbedingungen	[l/mol]
V_m^g	: Molares Volumen der Gasphase	[l/mol]
V_m^{fl}	: Molares Volumen der Flüssigphase	[l/mol]
x_{Toluol}	: Molenbruch des Toluols in der Flüssigphase	
y_{Toluol}	: Molenbruch des Toluols in der Gasphase	

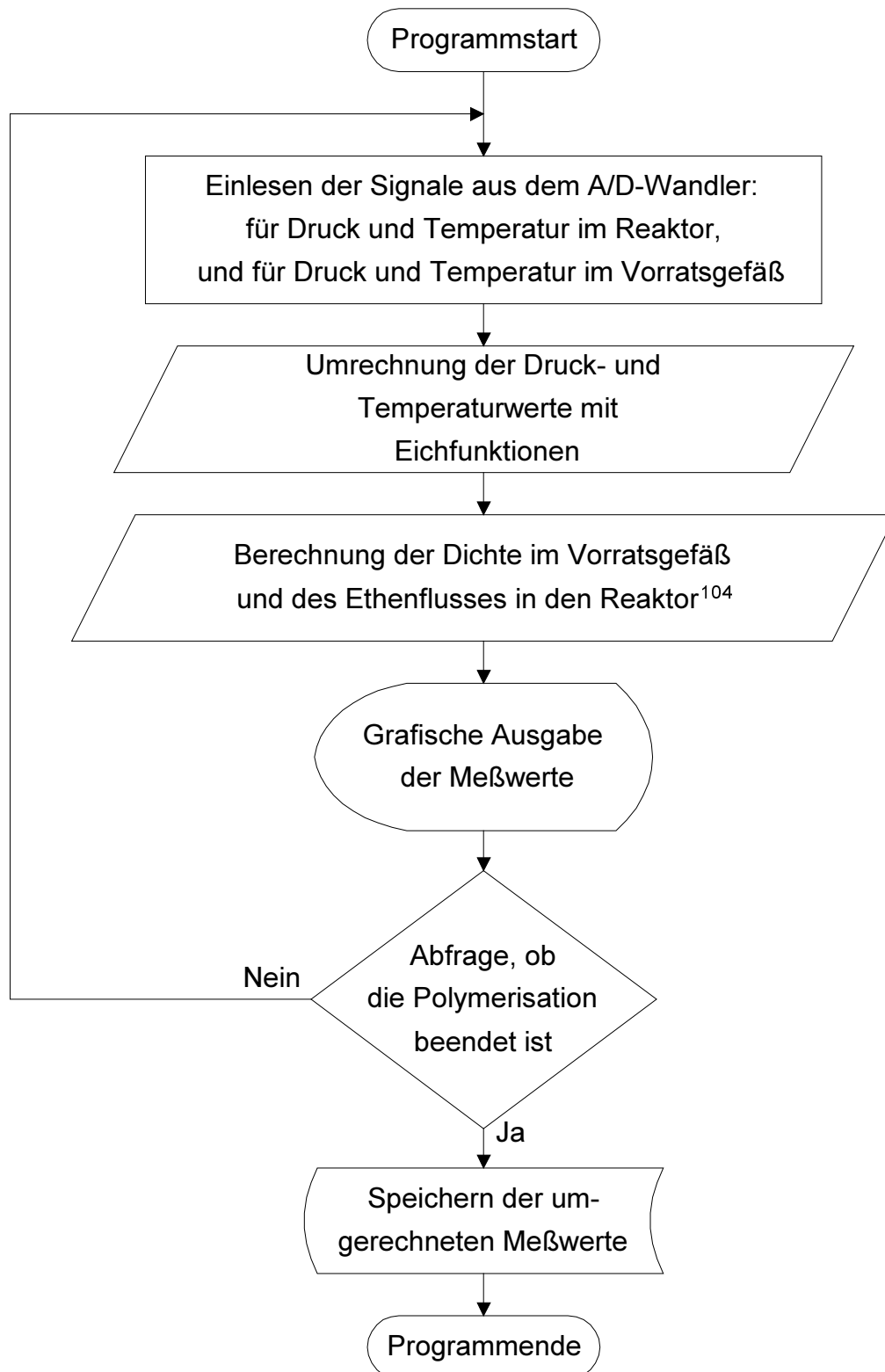
Anhang II: Flußdiagramm des Auswerteprogramms

Abbildung 100: Flußdiagramm des Auswerteprogramms

Anhang III: Berechnung der Ethendichte

Die Berechnung der Ethendichte ist in einen Nieder- und einen Hochdruckbereich unterteilt.¹⁰⁴ Die Gleichung 56 für den Niederdruckbereich ist bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C und Drücken zwischen 0 und 4,7 MPa gültig. Gleichung 57 für den Hochdruckbereich ist bei Temperaturen zwischen -50 und 150 °C und Drücken zwischen 4,7 und 30 MPa gültig. Bei Kenntnis des Druckes und der Temperatur erfolgt die Dichteberechnung iterativ.

$$p = R \cdot T \cdot \rho \cdot \left[\sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 B_{ij} \cdot T^{-j} \cdot \rho^i \right] \quad \text{Gleichung 56}$$

$i \setminus j$	0	1	2	3	4
0	1	0	0	0	0
1	0,967749E3	-0,127596E7	0,622732E9	-0,140390E12	0,115628E14
2	-0,364377E6	0,508865E9	-0,261803E12	0,594390E14	-0,499640E16

Tabelle 15: Werte von B_{ij} für Gleichung 56 (Niederdruckbereich)

$$p = R \cdot T \cdot \rho \cdot \left[\sum_{i=0}^7 \sum_{j=0}^3 B_{ij}^* \cdot T^{-j} \cdot \rho^i \right] \quad \text{Gleichung 57}$$

$i \setminus j$	0	1	2	3
0	0,2833689E0	-0,3492575E-2	0,1232331E-4	-0,1320792E-7
1	-0,2226079E3	0,4728088E1	-0,1476258E-1	0,1672872E-4
2	-0,1117730E6	-0,6616803E3	0,4777931E1	-0,6287672E-2
3	-0,2034270E8	0,4064793E6	-0,1668350E4	0,1913838E1
4	0,1002623E11	-0,9998289E8	0,3221877E6	-0,3269599E3
5	-0,1102430E13	0,9396738E10	-0,2744160E8	0,2617866E5
6	0,4615094E14	-0,3680038E12	0,1028783E10	-0,9490252E6
7	-0,6640149E15	0,5165963E13	-0,1409796E11	0,1271241E8

Tabelle 16: Werte von B_{ij}^* für Gleichung 57 (Hochdruckbereich)

13. Literaturverzeichnis

- ¹ Produktionsdaten des Jahres 1998 aus *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen Oktober 1999*, Verband Kunststofferzeugende Industrie e. V. (<http://www.vke.de>).
- ² R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486.
- ³ R. Mülhaupt, *GAK* **1996**, 49, 395.
- ⁴ L. L. Böhm, J. Berthold, H.-F. Enderle, M. Fleissner, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, 3.
- ⁵ D. Gramminger, D. Purs, *Kunststoffe* **1998**, 88, 1674.
- ⁶ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage **1979**, Bd. 18, 189.
- ⁷ K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, M. Martin, *DE-Pat.*: 973626, **1953**.
- ⁸ K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, M. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.
- ⁹ K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545.
- ¹⁰ H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- ¹¹ R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia*, **1996**, 50, 10.
- ¹² G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.* **1957**, 39, 1032.
- ¹³ D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5073.
- ¹⁴ K. H. Reichert, K. R. Mayer, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 169, 163.
- ¹⁵ W. P. Long, D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 463.
- ¹⁶ H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 39.
- ¹⁷ H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *US-Pat.* 4404344 **1984**.
- ¹⁸ J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355.
- ¹⁹ F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- ²⁰ R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410.
- ²¹ M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 1220.
- ²² W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 507.

- ²³ J. A. Ewen, A. Razavi, A. Jones, R. L. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255.
- ²⁴ R.-D. Maier, *Kunststoffe* **1999**, 89, 3.
- ²⁵ *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. Able (Ed.), Pergamon, Oxford **1982**, Bd. 3-7.
- ²⁶ A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1378.
- ²⁷ L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- ²⁸ A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR* **1961**, 136, 599.
- ²⁹ F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci.: Part C* **1967**, 16, 2333.
- ³⁰ P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7875.
- ³¹ T. J. Marks, C. Sishta, R. M. Hathorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112.
- ³² W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.
- ³³ H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255.
- ³⁴ I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, G. M. Zhidomirov, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, 128.
- ³⁵ H. Sinn, I. Simmel, M. Ott, N. Thienen, A. Harder, W. Hagendorf, D. Heitmann, E. Haupt, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**, 105.
- ³⁶ D. Cam, U. Giannini, *Macromol. Chem.* **1991**, 193, 1049.
- ³⁷ R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325.
- ³⁸ G. G. Hlatky, H. W. Turner, D. J. Upton, *US-Pat. Appl.* **1990**, 459921; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 256897v.
- ³⁹ T. J. Marks, C. L. Stern, X. Yang, *Organometallics* **1991**, 10, 840.
- ⁴⁰ H. W. Turner, G. G. Hlatky, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728.
- ⁴¹ M. Bochmann, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1610.
- ⁴² M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, C1.
- ⁴³ J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 426637; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 136987c.

- ⁴⁴ J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 426638; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 136988d.
- ⁴⁵ C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
- ⁴⁶ T. J. Marks, C. L. Stern, X. Yang, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1406.
- ⁴⁷ M. C. Sacci, F. Farlini, Z. Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 2397.
- ⁴⁸ N. Herfert, *Dissertation*, Universität Düsseldorf **1992**.
- ⁴⁹ J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. X. Zheng, *Organometallics* **1993**, 12, 3856.
- ⁵⁰ R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. E. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111.
- ⁵¹ W. Kaminsky, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1981**, 29, 373.
- ⁵² R. J. Meier, G. H. J. van Doremaele, S. Iarlori, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7274.
- ⁵³ M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- ⁵⁴ M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- ⁵⁵ J. C. W. Lohrenz, T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 91.
- ⁵⁶ H. H. Brintzinger, H. Krauledat, *Angw. Chem.* **1990**, 102, 1459.
- ⁵⁷ R. F. Jordan, Z. Guo, D. C. Swenson, *Organometallics* **1994**, 13, 1424.
- ⁵⁸ R. H. Grubbs, G. W. Coates, *ACC. Chem. Res.* **1996**, 29, 85.
- ⁵⁹ E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- ⁶⁰ R. H. Grubbs, L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3377.
- ⁶¹ M. L. H. Green, J. J. Rooney, K. J. Ivin, R. Mathab, C. D. Steward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 604.
- ⁶² L. Melander, W. H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, R. E. Krieger (Ed.), Malabar FL **1987**, 170.
- ⁶³ C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7968.
- ⁶⁴ M. H. Prosenc, C. Janiak, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, 11, 4036.
- ⁶⁵ M. Ystenes, *J. Catal.* **1991**, 129, 383.
- ⁶⁶ M. Ystenes, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 71.
- ⁶⁷ J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 459.

- ⁶⁸ H. H. Brintzinger, M.-H. Prosenc, F. Schaper, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Berlin, Heidelberg **1999**, 223.
- ⁶⁹ K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- ⁷⁰ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim **1992**, Bd. A21, 487.
- ⁷¹ W. F. Müller, *PolyEthylene '99* **1999**, Session II/1.
- ⁷² G. K. Bujadoux, E. Addisson, X. Olonde, L. Gila, *Metallocenes '95* **1995**, 377.
- ⁷³ J. C. Stevens, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J. W. Hightower, W. N. Delgess, E. Iglesia, A. T. Bell (Ed.), Elsevier Science BV. **1996**, Volume 101, 11.
- ⁷⁴ A. Yano, M. Sone, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 917.
- ⁷⁵ A. Yano, M. Sone, S. Yamada, S. Hasegawa, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 924.
- ⁷⁶ G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 12.
- ⁷⁷ How Borstar PE achieves the benefits, *Internet-Page der Borealis* **1999**, http://www.borealis.de/borstar/proc_overview/process_overview_benefit.html
- ⁷⁸ M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics* **1993**, 12, 663.
- ⁷⁹ M. Bochmann, *GIT Fachz. Lab.* **1994**, 2, 117.
- ⁸⁰ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, 3. Auflage **1987**, 303.
- ⁸¹ J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, 712.
- ⁸² R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg-Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, **1994**, 11 und 17.
- ⁸³ J. A. Beattie, *Chem. Rev.* **1949**, 44, 141.
- ⁸⁴ D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- ⁸⁵ Übersicht über Zustandsgleichungen: A. Anderko, *Fluid Phase Equilibria* **1990**, 61, 145.
- ⁸⁶ G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197.

- ⁸⁷ R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg-Verlag, Wiesbaden, Braunschweig, **1994**, 36.
- ⁸⁸ K. Tochigi, K. Hasegawa, N. Asano, K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 954.
- ⁸⁹ S. Srivatsan, W. Gao, K. A. M. Gasem, R. L. Robinson Jr., *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 623.
- ⁹⁰ W. Gao, K. A. M. Gasem, R. L. Robinson Jr., *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 185.
- ⁹¹ H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, J. M. Prausnitz, *Vapour-Liquid Equilibria for mixtures of low boiling substances*, D. Behrens; R. Eckermann (Ed.), Dechema, Frankfurt **1981**.
- ⁹² Van der Waals Zustandsgleichung, zitiert aus: P. W. Atkins, *Pysikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim **1990**, 33.
- ⁹³ K. S. Pitzner, D. Z. Lippman, R. F. Curl, C. M. Huggins, D. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3433.
- ⁹⁴ ASPEN Plus Version 10.1, *Datenbank*.
- ⁹⁵ R. Spahl, G. Luft, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 35, 379.
- ⁹⁶ B. Nieszporek, *Dissertation*, TH-Darmstadt **1991**.
- ⁹⁷ M. B. King, *Chemical Engineer* **1975**, 26, 35.
- ⁹⁸ G. Gao, J-L. Daridon, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel, *Fluid Phase Equilibria* **1992**, 74, 85.
- ⁹⁹ J. O. Valderrama, A. A. Ibrahim, L. A. Cristernas, *Fluid Phase Equilibria* **1990**, 59, 195.
- ¹⁰⁰ E. Rytter, M. Ystenes, K. Torshaug, J. A. Støvneng, *Macromolecules* **1998**, 31, 7149,
- ¹⁰¹ R. Wold, *Dissertation*, Universität Hamburg **1982**.
- ¹⁰² H. Horacek, *Die Makromol. Chem. Suppl.* **1975**, 1, 415.
- ¹⁰³ Landolt-Bernstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1961**, Bd. 2.4.
- ¹⁰⁴ S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Ethylene*, Butterworth, London **1992**, 24 und 84.

- ¹⁰⁵ C. Pellecchia, D. Pappalardo, J. A. M. van Beek, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 335.
- ¹⁰⁶ J.C.W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8750.
- ¹⁰⁷ J.C.W. Chien, W. M. Tsai, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 114.
- ¹⁰⁸ G. Luft, C. Götz, A. Rau, S. Schmitz, *Chemie Ingenieur Technik* **1998**, 70, 1424.
- ¹⁰⁹ J. C. W. Chien, T. Woei-Min, M.D. Rausch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 2387.
- ¹¹⁰ J. A. Ewen, M. J. Elder, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 179.
- ¹¹¹ M. Bochmann, S. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1715.
- ¹¹² J. C. W. Chien, T. Woei-Min, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1992**, 67, 33.
- ¹¹³ J. C. W. Chien, W. Song, M. D. Rausch, *Macromolecules* **1993**, 26, 3239.
- ¹¹⁴ J. C. W. Chien, T. Woei-Min, M.D. Rausch, *J. Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 71.
- ¹¹⁵ J. C. W. Chien, M.D. Rausch, Y-X. Chen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 2093.
- ¹¹⁶ J. C. W. Chien, M.D. Rausch, P. Foster, *Organometallics* **1996**, 15, 4951.
- ¹¹⁷ K. Soga, T. Uozumi, S. Nakamura, T. Toneri, T. Teranishi, T. Sano, T. Arai, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 4237.
- ¹¹⁸ N. Naofumi, K. Mizunuma, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 581.
- ¹¹⁹ G. Luft, A. Rau, A. Dyroff, C. Götz, S. Schmitz, T. Wiczorek, R. Klimesch, A. Gonioukh, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*, W. Kaminsky (Ed.), Berlin, Heidelberg, **1999**, 651.
- ¹²⁰ W. Kaminsky, H. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 424.
- ¹²¹ K. Yamato, K. Wakatsuki, H. Hozumi, A. Furusawa, *Europ. Pat. Appl.* **1996**, 708, 117; zitiert aus G. G. Hlatky, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 181, 243.
- ¹²² R. Sugimoto, O. Uchida, K. Takeuchi, *Sci. Technol. Catalysis* **1994**, 62, 367.
- ¹²³ E. Rytter, T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1989.
- ¹²⁴ S. Hahn, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 117.
- ¹²⁵ W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, 3, 377.

- ¹²⁶ G. Luft, C. Götz, A. Rau, S. Schmitz, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, 21, 954.
- ¹²⁷ O. Zarncke, *Dissertation*, Universität Hamburg **1991**.
- ¹²⁸ T. Wieczorek, *Diplomarbeit*, TU-Darmstadt **1997**.
- ¹²⁹ J. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1992**, 67, 33.
- ¹³⁰ J. W. Chien, W. M. Tsa, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 149.
- ¹³¹ Ei-ichi Negishi, T. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1501.
- ¹³² P. C. Wailes, H. Weigold, A. P. Bell, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, C29.
- ¹³³ D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3521.
- ¹³⁴ *persönliche Mitteilung*, C. Götz, *Publikationen in Vorbereitung*.
- ¹³⁵ W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, 4, 417.
- ¹³⁶ A. E. Hamielec, P. A. Carpentier, S. Zhu, , M. A. Brook, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5074.
- ¹³⁷ C. Janiak, K. C. H. Lang, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1517.
- ¹³⁸ K. Homann, *Grundzüge der Physikalischen Chemie Bd. IV Reaktionskinetik* **1975**, Steinkopf Verlag Darmstadt.
- ¹³⁹ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage **1987**, VCH-Verlag, Weinheim, New York, 163.
- ¹⁴⁰ R. Woldt, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1984**.
- ¹⁴¹ S. Beck, M-H. Pronsec, H-H. Brintzinger, R. Göretzk, N. Herfert, G. Fink, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **1996**, 11, 67.
- ¹⁴² R. Mülhaupt, D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C7.
- ¹⁴³ R. Mülhaupt, D. Fischer, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 191.
- ¹⁴⁴ E. Rytter, K. Thorshaug, A. Stokvold, A. Støvneng, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Berlin, Heidelberg **1999**, 274.
- ¹⁴⁵ G. Fink, N. Herfert, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1359.
- ¹⁴⁶ L. L. Böhm, *Polymer* **1978**, 19, 545 .
- ¹⁴⁷ J. C. W. Chien, C. I. Kuo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1985**, 23, 761.
- ¹⁴⁸ S. Schmitz, *Dissertation*, TU-Darmstadt **1999**.
- ¹⁴⁹ J. C. W. Chien, W. Song, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, 32, 149.

- ¹⁵⁰ J. C. W. Chien, M. D. Rausch, W. Song, K. Shackett, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 375.
- ¹⁵¹ N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **1998**, 21, 5059.
- ¹⁵² J. C. W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 459.
- ¹⁵³ K. Ziegler, W.-R. Kroll, W. Labig, O.-W. Steudel, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 53.
- ¹⁵⁴ P. J. Tait, M. M. Marques, J. Justino, A. R. Dias, J. Ascenso, *Polym. International* **1997**, 44, 407.
- ¹⁵⁵ M. M. Marques, C. P. Tait, V. Nunes, A. R. Dias, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 219.
- ¹⁵⁶ J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1990**, 28, 15.
- ¹⁵⁷ A. E. Hamielec, J. M. V. Estrada, *Polymer* **1994**, 35, 808.
- ¹⁵⁸ J. Huang, G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1151.
- ¹⁵⁹ J. C. W. Chien, B. Rieger, R. Sugimoto, D. Mallini, M. D. Rausch, in *Catalytic Olefin Polymerization*, T. Keii, K. Soga (Ed.), Elsevier, Tokyo **1990**, 535.
- ¹⁶⁰ M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255.
- ¹⁶¹ T. J. Marks, X. Yang, C. L. Stern, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12451.
- ¹⁶² M. Bochmann, S. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 55.
- ¹⁶³ M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, *Organometallics* **1995**, 14, 2456.
- ¹⁶⁴ M. Bochmann, T. Cuenca, D. T. Hardy, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, C10.
- ¹⁶⁵ R. F. Jordan, D. J. Crowther, N. C. Baenzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1455.
- ¹⁶⁶ T. J. Marks, L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, *Organometallics* **1997**, 16, 842.
- ¹⁶⁷ T. J. Marks, X. Yang, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015.
- ¹⁶⁸ J. H. Teuben, A. Meetsma, Y. T. Yong, J. J. W. Eshuis, J. Renkema, G. G. Evans, *Organometallics* **1992**, 22, 362.
- ¹⁶⁹ R. Spitz, P. Masson, C. Bibichon, A. Guyot, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 717.

- ¹⁷⁰ M. C. Sacci, F. Forlini, I. Tritto, P. Locatelli, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Berlin, Heidelberg **1999**, 294.
- ¹⁷¹ M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 830.
- ¹⁷² M. L. H. Green, R. Gomez, L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607.
- ¹⁷³ A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1991**, 10, 3910.
- ¹⁷⁴ G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 764.
- ¹⁷⁵ H. Sinn, E. Kolk, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 373.
- ¹⁷⁶ C. Janiak, in *Metallocenes*, A. Togni, R. L. Halterman (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1998**, Volume 2, 547.
- ¹⁷⁷ D. Cam, F. Sartori, A. Maldotti, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 2817.
- ¹⁷⁸ R. Choukroun, B. Douziech, B. Donnadieu, *Organometallics* **1997**, 16, 5517.
- ¹⁷⁹ R. F. Jordan, D. Crowther, N. C. Baenziger, A. Verma, *Organometallics* **1990**, 9, 2574.
- ¹⁸⁰ R. F. Jordan, S. L. Borkowski, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, 10, 1268.
- ¹⁸¹ Q. Wang, R. Quyoum, D. Gillis, M.-J. Tudoret, D. Jeremic, B. K. Hunter, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, 15, 693.
- ¹⁸² M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908.
- ¹⁸³ J. Mejzlik, M. Lesná, J. Kratochvíla, *Advances Polym. Sci.* **1987**, 83.
- ¹⁸⁴ M. Bochmann, G. J. Pindado, M. Thorton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3115.
- ¹⁸⁵ R. Mülhaupt, S. Jüngling, U. Stehling, H. H. Brintzinger, D. Fischer, F. Langhauser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1305.
- ¹⁸⁶ J. C. W. Chien, Z. Yu, M. M. Marques, J. C. Flores, M. D. Rausch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 319.
- ¹⁸⁷ A. Muñoz-Escalona, J. Ramos, V. Cruz, J. Martínez-Salazar, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 571.
- ¹⁸⁸ E. Rytter, M. Ystenes, K. Thorshaug, *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, 18, 715.
- ¹⁸⁹ M. B. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 273.

- ¹⁹⁰ K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Labig, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 53.
- ¹⁹¹ G. Erker, B. Temme, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1967.
- ¹⁹² M. Bochmann, G. J. Pindado, M. Thorton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3115.
- ¹⁹³ A. Razavi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 117.
- ¹⁹⁴ J. V. Seppälä, P. Pietikäinen, *Macromolecules* **1995**, 27, 1325.
- ¹⁹⁵ A. Yano, M. Sone, S. Hasegawa, M. Sato, A. Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 933.
- ¹⁹⁶ P. Jutzi, J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 287.
- ¹⁹⁷ P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, 15, 747.
- ¹⁹⁸ P. Pino, N. Piccolrovazzi, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics* **1990**, 9, 3098.
- ¹⁹⁹ M. Lee, W. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, *Organometallics* **1992**, 11, 2115.
- ²⁰⁰ R. Leino, H. Luttikhedde, C. E. Wilén, R. Sillanpää, J. H. Näsman, *Organometallics* **1996**, 15, 2450.
- ²⁰¹ P. Jutzi, T. Redeker, *Europ. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663.
- ²⁰² R. G. Bergman, J. Christoffers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2423.
- ²⁰³ A. A. H. v. d. Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, 16, 2651.
- ²⁰⁴ A. A. H. v. d. Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 5.
- ²⁰⁵ *Unveröffentlichte Arbeiten*, Dr. U. Moll und Dr. H. Weiß, BASF-AG, Ludwigshafen.
- ²⁰⁶ L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative polar organometallic chemistry 1*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1987**, 92.
- ²⁰⁷ *Unveröffentlichte Arbeiten*, Dr. A. Rau, TU-Darmstadt.
- ²⁰⁸ L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative polar organometallic chemistry 1*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1987**, 5.
- ²⁰⁹ R. J. P. Corriu, C. Chuit, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.

- ²¹⁰ H. Köpf, N. Klouras, *Chim. Chron. New. Series* **1982**, 11, 31.
- ²¹¹ M. R. Smith JR., H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, 35.
- ²¹² P. Jutzi, T. Raedeker, B. Neumann, H.-H. Stammer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, 237.
- ²¹³ A. Dyroff, *Dissertation* **1999**, TU-Darmstadt.
- ²¹⁴ L. A. Nekhaeva, G. N. Bondarenko, S. V. Rykov, A. I. Nekhaev, B. A. Krentsel, V. P. Mar'in, L. I. Vyshinskaya, I. M. Khrapova, A. V. Polonkii, N. N. Korneev, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, 139.
- ²¹⁵ J. W. Chien, B. M. Gong, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 1747.
- ²¹⁶ Y. Takashi, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1967**, 40, 612
- ²¹⁷ H. Reinheckel, K. Haage, D. Jahnke, *Organomet. Chem. Rev. A* **1969**, 4, 47.
- ²¹⁸ H. Lemkuhl, R. Benn, E. Janssen, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem* **1987**, 333, 155.
- ²¹⁹ G. Geiseler, W. Knothe, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2446.
- ²²⁰ G. H. Smith, F. J. Hamilton, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3567.
- ²²¹ G. Erker, J. Pflug, A. Bertuleit, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **1999**, 18, 3818.
- ²²² H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 39.
- ²²³ P. C. Möhring, N. Vlachakis, N. E. Grimmer, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, 159.
- ²²⁴ A. Yano, A. Akimoto, in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; W. Kaminsky (Ed.), Berlin, Heidelberg **1999**, 180.
- ²²⁵ W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kipof, J. Behm, W. A. Hermann. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1373.
- ²²⁶ R. Mülhaupt, S. Jüngling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 27.
- ²²⁷ A. Yano, A. Akimoto, T Kaneko, M. Sato, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2127.
- ²²⁸ A. R. Siedle, B. Hanggi, R. A. Newmark, K. R. Mann, T. Wilson, *Macromol. Chem. Symp.* **1995**, 89, 299.
- ²²⁹ G. G. Hlatky, *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 181, 243.
- ²³⁰ L. L. Böhm, H.-F. Enderle, M. Fleisser, *Plastics, Rubbers and Composites Proc. Appl.* **1998**, 27.

- ²³¹ M. B. Welch, R. L. Geerts, S. J. Palackal, T. M. Pettijohn, *US-Pat.* 5534473 **1996**.
- ²³² W. Michiels Vega, A. Muñoz-Escalona, *Eur. Pat. Appl.* 748,824 **1996**.
- ²³³ G. Luft, A. Rau, S. Schmitz, A. Dyroff, T. Wiczorek, A. Gonioukh, R. Klimesch, *Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit bimodaler Molmassenverteilung in Gegenwart von donorfunktionalisierten Metallocenen Patentschrift* hinterlegt beim Deutschen Patentamt **1999**, AZ. 19903783.3.
- ²³⁴ H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 71 und 349.
- ²³⁵ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University: Ithaca, NY, **1953**.
- ²³⁶ V. V. Vickroy, H. Schneider, R. F. Abbott, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 551.
- ²³⁷ Y. V. Kissin, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 66, 83.
- ²³⁸ J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Macromol. Theory. Simul.* **1996**, 197, 3383.
- ²³⁹ J. B. P. Soares, J. D. Kim, G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1144.
- ²⁴⁰ C. Janiak, K. C. H. Lang, P. Marquardt, *GIT Fachz. Lab.* **1996**, 40, 716.
- ²⁴¹ R. Kämpf, *Dissertation*, TH-Darmstadt **1981**.
- ²⁴² J. Haslam, H. A. Willis, D. C. M. Squirrell, in *Identification and Analysis of Plastics* **1972**, 369.